
UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 00024436 8

Monographien aus dem Gebiete der Fett-Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer, Stuttgart

Band II

Leim und Gelatine

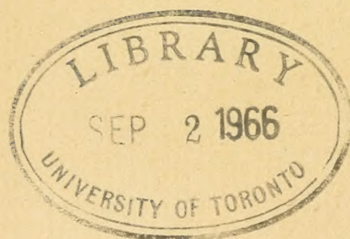
von

Dr. Richard Kissling-Bremen

STUTTGART

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.

1923


LIBRARY
SEP 2 1966
UNIVERSITY OF TORONTO

Inhalts-Verzeichnis.

V. Die Prüfung und Wertbestimmung des Leimes und der Gelatine, der Nebenprodukte und der Rohstoffe.

Einleitung.

Eine Monographie, wie die vorliegende, soll sich zunächst mit der Geschichte des zu behandelnden Gegenstandes beschäftigen. Da ist nun von der Leimindustrie recht wenig zu melden. Wer zuerst auf den Gedanken gekommen ist, Knochen oder Häute mit Wasser auszukochen und aus der so erhaltenen Brühe eine gallertartige Masse zu gewinnen, darüber ist nichts bekannt. Plinius nennt in seiner Naturgeschichte Daedalus als den Entdecker dieses Vorganges, doch besagt diese Notiz nichts weiter, als dass die Herstellung der Leimgallerte ins graue Altertum zurückreicht, denn Daedalus ist eine mythische Personifikation, der eine ganze Reihe wichtiger Erfindungen zugeschrieben werden.

Die Alten bereiteten den Leim (griechisch: κόλλα, lateinisch: gluten, glutinum), zumal den Tischlerleim (ξυλλοκόλλα) vornehmlich aus Häuten von Rindern, besonders Stieren (daher ταυροκόλλα, gluten taurinum). Als der beste galt der aus den Ohren und Genitalien der Stiere bereitete, geringere Sorten wurden aus Lederabfällen und sogar aus alten Schuhen gewonnen. Der Leimsieder (griechisch: κολλεψης, lateinisch: glutinarius) genoss schon damals, wie auch später bis zur neuzeitlichen Entwicklung der Leimindustrie, als ein Abfallstoffe verarbeitender Gewerbetreibender keine hohe Wertschätzung. Aus den Knochen und Fischabfällen scheint man im Altertum keinen Leim hergestellt zu haben, wie denn überhaupt die Technik der antiken Leimfabrikation in Dunkel gehüllt ist.

Auch über die auf dem Gebiete der Leimindustrie im Laufe der Jahrhunderte oder Jahrtausende tätig gewesenen Erfinder, die das Gewerbe des Leimsiedens nach und nach bis zu der sehr bescheidenen Höhe der Entwicklung gebracht haben, auf der es — völlig in den Banden der Empirie liegend — sich bis vor etwa sechs bis sieben Jahrzehnten befand, weiss man so gut wie nichts. Erst im Beginn der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, als der auf so vielen Gebieten bahnbrechend wirkende Liebig

auch der noch in den Windeln liegenden chemischen Industrie seine unschätzbare Hilfe lieh, begann auch in der altehrwürdigen Zunft der Leimsieder die Ahnung aufzudämmern, dass die auf wissenschaftlichem Boden ruhende Leimerzeugung weit wertvollere Ergebnisse zu erzielen vermöge, als es der bisherigen, seit Urväterzeit rein erfahrungsmässigen Arbeitsweise gegeben war. Wie überall, so erfolgte auch hier das Fortschreiten auf der Bahn der von wissenschaftlichem Geiste durchdrungenen Vervollkommung in beschleunigtem Zeitmasse. Von den zahlreichen Betrieben der Leimfabrikation mussten diejenigen, deren Leiter sich den fortschrittlichen Bestrebungen gegenüber ablehnend verhielten, im Wettbewerbe unterliegen, während aus manchen der die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung nutzenden Betriebsstätten sich musterhaft geleitete Grossbetriebe entwickelten. So hat denn im Laufe der letzten vier Jahrzehnte die Erzeugung von Leim und Gelatine, wie auch deren Verwendung und Prüfung eine tiefgreifende Wandlung erfahren, eine Wandlung, die sich, was den Betrieb betrifft, gleichermassen auf das maschinentechnische wie auf das chemischtechnische Gebiet erstreckt und auf beiden eine wesentliche Vervollkommnung der Erzeugungsweise bedeutet. Diese Ergebnisse eindringender Forscherarbeit und emsiger Erfindertätigkeit liefern in erster Linie den Stoff für die nachstehenden Darlegungen.

Die als Gelatine und Leim bezeichneten industriellen Erzeugnisse, deren wesentlicher Bestandteil das als Umwandlungsprodukt des im tierischen Körper verbreiteten Kollagens zu betrachtende Glutin ist, gehören in das weite Gebiet der Kolloide, die von ihnen ihren Namen (κόλλα = Leim) erhalten haben. Es erscheint daher zweckmässig, dieses Gebiet einer knapp gefassten Darlegung zu würdigen und die Eigenschaften der Kolloide kurz zu besprechen.

Als Kolloide bezeichnete Graham 1862 solche Stoffe, die in wässeriger Lösung nicht oder nur sehr langsam durch dichte Membranen diffundieren, sich also durch Bildung grösserer Molekelaggregate von den Kristalloiden unterscheiden. Die weitere Entwicklung der Kolloidchemie beruhte zunächst auf dem Studium der kolloiden Sulfide und Metalle, in der Folge auch auf dem der kolloiden Salze, Oxyde, sowie der organischen Kolloide. Allmählich machte sich dann die Wahrnehmung geltend, dass in

den Kolloidlösungen die gelösten Stoffe eine Grösse besitzen, die innerhalb der molekularen und der mikroskopisch sichtbaren Dimension liegt, eine Wahrnehmung, die durch die hauptsächlich von Siedentopf und Zsigmondy geförderte Ultramikroskopie ermöglicht worden ist.

Graham teilte die homogen erscheinenden Lösungen in Kristalloide und Kolloide ein, je nachdem die gelösten Teilchen Pergament oder ähnliche, sehr enge Poren besitzende Membranen zu durchwandern vermögen oder nicht. Die kristalloiden Lösungen, wie z. B. die Lösungen anorganischer Salze oder leicht kristallisierender organischer Stoffe (Zucker, Zitronensäure usw.) besitzen hohen osmotischen Druck, grosses Diffusions- und Kristallisationsvermögen. Die Lösungen kolloider Körper, wie Glutin (Leim), Eiweiss, Stärke, Dextrin, Gummi usw., besitzen sehr geringen osmotischen Druck, vielfach kaum messbares Diffusionsvermögen, und hinterbleiben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels meistens als amorphe Masse. Allerdings vermag man nach neueren Forschungen bisweilen auch aus Kolloidlösungen wohlausgebildete Kristalle zu gewinnen, wie sich denn überhaupt die Erkenntnis Bahn gebrochen hat, dass zwischen Kristalloiden und Kolloiden Übergangsstufen bestehen, durch deren Verhalten die früher gezogene, vermeintliche scharfe Grenzlinie verwischt wird.

Es ist klar, dass die genannten Eigenschaften der kristalloiden und kolloiden Lösungen auf den Verteilungsgrad der gelösten Stoffe zurückzuführen sind, und man weiss gegenwärtig, dass in der Mehrzahl der Fälle die in Kolloidlösungen enthaltenen Teilchen als Molekelaggregate anzusehen sind. Einige Kolloidlösungen enthalten indessen tatsächlich Molekeln oder Ionen des gelösten Körpers, die infolge ihrer Grösse, Adsorptionsfähigkeit oder aus anderen unbekannten Ursachen die Pergamentmembranen nicht oder nur sehr langsam zu durchdringen vermögen. Wie schon bemerkt, besteht eine scharfe Grenze zwischen Kristalloid- und Kolloidlösungen nicht, und das gleiche gilt von letzteren und den sich absetzenden Suspensionen; auch hier macht eine stetige Reihe von Übergangsformen das Ziehen einer scharfen Grenzlinie unmöglich.

Man spricht in der Kolloidchemie von Hydrosolen, Alkosolen, Sulfosolen, Organosolen, je nachdem es sich um wässerige, alkoholische, schwefelsaure oder ein or-

ganisches Lösungsmittel enthaltende Kolloidlösungen handelt. Demnach gehören die Alkosole auch zu den Organosolen. Bei teilweisem Verdampfen des Lösungsmittels gestehen viele Kolloidlösungen zu Gallerten, ein Vorgang, den man als reversibel oder irreversibel bezeichnet, je nachdem sich die Gallerte mittels des verdampften Lösungsmittels wieder in Lösung bringen lässt oder nicht. Diese Gallerte bezeichnet man als Gele, spricht also von Hydrogelen, Sulfogelen, Organogelen usw.

In vielen Kolloidlösungen lassen sich die einzelnen Teilchen mittels des Ultramikroskopes sichtbar machen. Bei diesem Instrumente wird das Beobachtungsmikroskop auf eine kleine Schicht der Kolloidlösung, die intensivster Seitenbeleuchtung ausgesetzt ist, eingestellt. Diese Seitenbeleuchtung ist derart angebracht, dass kein Strahl der Lichtquelle in das Auge des Beobachters fällt, dass dieses vielmehr nur das an den Teilchen abgebeugte Licht empfängt. Je nachdem sich die als Ultramikronen bezeichneten einzelnen Teilchen bei bestem Sonnenlichte sichtbar machen lassen oder nicht, spricht man von Submikronen und Amikronen.

Die Ultramikronen der Kolloidlösungen sind gleich den Molekeln in beständiger oszillatorischer und translatorischer Bewegung, und sie zeigen hinsichtlich der von ihnen ausgehenden Energie ein den Molekeln gleiches Verhalten. In ihrer Gesamtzahl üben sie ebenso wie die Molekel osmotischen Druck auf die sie vom reinen Lösungsmittel trennende Membran aus. Dieser Druck wird bedingt durch die Anzahl der gegen eine Fläche von bestimmter Grösse prallenden Kolloidteilchen und ist wegen deren meistens verhältnismässig geringer Zahl auch meistens verhältnismässig, d. h. im Vergleiche zu dem osmotischen Drucke der Kristalloidlösungen klein. Die Kolloidlösungen unterscheiden sich demnach von den Kristalloidlösungen im wesentlichen dadurch, dass der Stoff in ihnen auf eine kleinere Anzahl grösserer Teilchen verteilt ist. Damit im Zusammenhange steht auch ihre geringe Fähigkeit, durch Membranen zu diffundieren, ein Verhalten, das zu den beiden wichtigen Anwendungen der Dialyse und Ultrafiltration geführt hat. Bei der Dialyse befindet sich auf der einen Seite der Membran das Lösungsmittel, bei der Ultrafiltration Luft. Als Membran ist das dem Durchtritt der Wassermolekeln erheblichen Widerstand entgegensetzende Pergament durch die Kollodiumhaut verdrängt worden.

Die Ultramikronen der *Hydrosole* sind in der Regel elektrisch geladen; viele Reaktionen der Kolloide sind auf diese Ladung zurückzuführen, wie z. B. ihre gegenseitige Fällung. Dabei ist eine Fällungszone innerhalb bestimmter Mischungsverhältnisse vorhanden. Befindet sich jedoch eines der Kolloide in beträchtlichem Überschusse, so tritt überhaupt keine Fällung ein, da das im Überschusse vorhandene dem entgegengesetzt geladenen Kolloid seine Ladung mitteilt und somit schützend wirkt. Während bei der elektrolytischen Koagulation infolge der Entladung elektrisch geladener Ultramikronen Niederschlagsbildung eintritt, kann man umgekehrt in vielen Fällen flockige Niederschläge oder Hydrogele durch Zusatz geeigneter Elektrolyte aufladen und in kolloide Lösung bringen (*peptisieren*). Solche zur Peptisierung geeignete Elektrolyte (verdünnte Säuren, Laugen, Schwermetallsalze usw.) finden vielfach Anwendung zur Herstellung von Kolloidlösungen. Die Aufladung der Teilchen erfolgt unter Aufnahme von Ionen, die mit den Teilchen, denen sie ihre Ladung mitteilen, fest verbunden bleiben. Die Folge dieser elektrischen Aufladung (Ionisation) der Ultramikronen ist ein Zerfall der Flocken in Sub- und Amikronen, die sich dann ganz ähnlich wie Komplexionen verhalten. Die durch solche Peptisation erhaltenen Hydrosole gleichen in vieler Hinsicht gewöhnlichen Lösungen von Elektrolyten, unterscheiden sich von ihnen durch die Ungleichheit und beträchtlichere Grösse ihrer Ultramikronen. Die mit Alkali peptisierten Hydrosole enthalten negativ geladene, die mit Säuren peptisierten positiv geladene Ultramikronen.

Entsprechend ihrer grossen Oberfläche spielen die Kolloide als Träger von Adsorptionserscheinungen in der Industrie, besonders in der Färberei eine wichtige Rolle. Ferner macht man in der präparativen Technik von der *Schutzwirkung*, die manche von ihnen auf andere Kolloide äussern, Gebrauch. Gleichgeladene Kolloide treten nämlich auch wie die entgegengesetzt geladenen zu Komplexen zusammen, deren Reaktionen andere sind als die der Komponenten, jedoch stets derart, dass eines der Kolloide einen bestimmenden Einfluss auf das Verhalten der Komplexe hat. So wird z. B. rotes kolloidales Gold durch Kochsalz unter Farbenumschlag in Blau koaguliert. Dies wird durch einen minimalen Zusatz von Gelatine, Kaseïn, arabischem Gummi usw. verhindert; man spricht daher von einer Schutzwirkung der genannten Stoffe

und bezeichnet sie als Schutzkolloide. Die Schutzwirkung, die die verschiedenen organischen und anorganischen Kolloide äussern, schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Man kann sie messen mittels der Goldzahl, der Anzahl der mg Schutzkolloid, die gerade nicht mehr ausreicht zur Verhinderung des Farbenumschlags in Violett, den 1 ccm 10 %iger Kochsalzlösung in 10 ccm hochroter Goldlösung hervorruft. Die Bestimmung der Schutzwirkung einiger Kolloide des Handels hat folgende Zahlen ergeben: Gelatine und Leim 0.005 bis 0.01, Hausenblase 0.01 bis 0.02, Eiweiss aus Eier 0.15 bis 0.25, arabisches Gummi Ia 0.15 bis 0.25 dto. IIa 0.1, dto. IIIa 0.5 bis 4, Dextrin 6 bis 12, Kartoffelstärke ca 25.

Wie bereits bemerkt, versteht man unter „Gel“ die aus kolloiden Lösungen gebildete Gallerte und ihren Trockenrückstand. Man kann sich ein Hydrogel entstanden denken durch Wachstum und flockenartiges Zusammentreten amikroskopischer Teilchen. Sind diese Flocken sehr dicht gelagert, so bekommen sie Zusammenhang und bilden elastische, bei weiterem Eintrocknen formbeständige Gallerten, die bei völliger Entwässerung eine glasartige oder getrübte, amorph erscheinende Masse hinterlassen. Manche Gallerten, wie z. B. die des Glutins (Gelatine und Leim) verschliessen beim Eintrocknen ihre Poren, so dass sie undurchlässig für Flüssigkeiten werden, quellen aber in geeigneten Medien wieder auf und bilden eine Gallerte, die bei erhöhter Temperatur in ein Sol übergeht. Viele Kolloidlösungen, namentlich die organischen Kolloide, zeichnen sich durch eine beträchtliche, mit Konzentration und Temperaturerniedrigung zunehmende Viskosität aus. Die Zähigkeit solcher Lösungen lässt sich durch Konzentrationserhöhung derart steigern, dass alle Zwischenstufen zwischen tropfbarer Flüssigkeit und festem Körper auftreten. Manche Kolloide (Gelatine-, Stärke-, Seifenlösungen) bilden bei mässig erhöhter Temperatur tropfbarflüssige, beim Erkalten gallertartig erstarrende Lösungen, ein charakteristisches Merkmal dieser Gallerten ist ihre Formbeständigkeit und ihre Elastizität. Lässt man verdünnte Gelatinelösungen erkalten, so bilden sich in ihnen freibewegliche Ultramikronen aus, die unter günstigen Bedingungen sichtbar gemacht werden können; auf ihrem Aneinanderhaften in konzentrierter Lösung beruht die Gallertbildung.

Die Schaumbildung, die sich durch manche Kolloide, keineswegs aber durch alle, hervorrufen lässt, beruht ebenso wie die

Waschwirkung, die in erster Linie die Seifen zeigen, auf der Anreicherung dieser Kolloide an der Oberfläche ihrer Lösungen und der dadurch bedingten Herabsetzung der Oberflächenspannung.

Die Kolloide vom Glutin- bezw. Gelatinetypus zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur zwar mehr oder weniger in Wasser quellen, aber erst bei erhöhter Temperatur eine kolloide Lösung geben. Beim Erkalten gelatinieren, wie schon dargelegt, ihre Lösungen, sofern sie nicht zu verdünnt sind; die entsprechende Gallerte besteht aus ultramikroskopischen, bisweilen auch amikroskopischen, flockenartig zusammenhängenden Teilchen. Sehr verdünnte Gelatinelösungen (0.1% und darunter) erstarren nicht mehr zu Gallerten, sondern bilden deutlich sichtbare, bei weitergehender Verdünnung auch amikroskopische Ultramikronen aus, besitzen aber trotzdem ein hohes Schutzvermögen (Goldzahl 0.005 bis 0.01). Gelatinelösungen von 0.5 bis 1% bilden untereinander zusammenhängende Flöckchen, die grössere wassererfüllte Hohlräume einschliessen. Bei 3% Gelatine enthaltenden Gallerten ist die Lagerung dichter und die Hohlräume werden kleiner. 10% Gelatine enthaltende Gallerten zeigen keine Struktur mehr, sondern im Ultramikroskope nur einen homogenen Lichtkegel, der von amikroskopischen Inhomogenitäten herrührt.

Die Quellung der Gelatine in Wasser wird durch Säuren bedeutend erhöht. Ein Tropfen Ameisensäure auf Gelatinegallerte gebracht, erzeugt eine Anschwellung ähnlich dem Insektenstiche auf menschlicher Haut. Sulfate, Azetate wirken der Säurequellung entgegen.

Mit diesen kurzen Angaben über das Verhalten der Kolloide im allgemeinen und das der Kolloide vom Glutin- (Gelatine-) typus im besonderen muss es sein Bewenden haben. Eine Reihe von Beobachtungen und Ergebnissen, die in neuerer Zeit auf diesem Gebiete ausgeführte physikalische und chemische Untersuchungen gezeitigt haben, findet man im nächsten (I.) Abschnitte.

I. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kollagens (Chondrogens), des Glutins (Chondrins), der Gelatine und des Leims.

A. Das Kollagen (Chondrogen).

Das Kollagen (oder die Kollagene) zu deutsch „Leimbildner“ bildet die faserige oder hyaline Interzellularmasse des Bindegewebes der Haut, der Knorpel, der Fischschuppen usw., sowie den organischen, auch als Ossein bezeichneten Teil der Knochen und der Zahnmasse. Es gehört zu den Eiweißstoffen und zwar zur Gruppe der Albuminoide, die nur im Tierkörper vorkommen und dort feste Ablagerungen bilden. In diese Gruppe gehören außer dem Kollagen noch das Keratin (Hornstoff), das den Hauptbestandteil der Epidermis, der Haare, Nägel, Hufe, Hörner, Federn, bildet und besonders reich an Schwefel ist, sowie das Elastin, das sich als wesentlicher Bestandteil des elastischen Gewebes, also in den Bändern, Muskelscheiden usw. bei den höheren Tieren findet.

Was die elementare Zusammensetzung betrifft, so hat man für die Eiweißstoffe im allgemeinen folgende Grenzzahlen aufgestellt: Kohlenstoff 50 bis 55 %, Sauerstoff 19 bis 24 %, Stickstoff 15 bis 17,6 %, Wasserstoff 6,5 bis 7,3 %, Schwefel 0,3 bis 2,4 %.

Das Kollagen hat folgende durchschnittliche, elementare Zusammensetzung: Kohlenstoff 50,3 %, Sauerstoff u. Schwefel 25 %, Stickstoff 18,0 %, Wasserstoff 6,7 %, es gehört also zu den innerhalb obiger Grenzen an Kohlenstoff armen und an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel reichen Eiweißstoffen. Eine chemische Formel läßt sich bis jetzt für das Kollagen, wie überhaupt für die Eiweißstoffe nicht aufstellen, da man die Molekelgröße nicht zu bestimmen vermag. Bei einem Schwefelgehalt des Kollagens von 1 % und unter der Annahme, daß in der Kollagen-

molekel 1 Atom Schwefel vorhanden ist, würde das Molekelgewicht 3200 betragen. Aus dem Eisengehalt des Hämoglobins würde sich für diesen Eiweißstoff gar ein Molekelgewicht von 12500 berechnen und es ist auch aus anderen Gründen wahrscheinlich, daß diese Zahl der Wahrheit näher kommt, als die aus dem Schwefelgehalte berechnete kleinere, doch haftet allen diesen Berechnungen eine große Unsicherheit an.

Bezüglich der die Kollagenmolekel zusammensetzenden Bausteine ist man dank der Arbeiten zahlreicher Forscher, unter denen in erster Linie Emil Fischer und seine Schüler zu nennen sind, zu erfreulicher Klarheit gekommen. Nach H. D. Dakin's Untersuchungen bestehen die Spaltungsprodukte zu mehr als 90 % aus Aminosäuren und zwar in folgendem Mengenverhältnis: Glykokoll (Glyzin) 25,5 %, Oxyprolin 14,1 %, Prolin (α — Pyrrolidinkarbonsäure) 9,5 %, Alanin (α — Aminopropionsäure) 8,7 %, Arginin 8,2 %, Leuzin (α — Aminoisobutylessigsäure) 7,1 %, Lysin 5,9 %, Glutaminsäure (Aminoglutarsäure) 5,8 %, Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure) 3,4 %, Phenylalanin 1,4 %, Serin 0,4 %, Tyrosin 0,01 %. Das letztgenannte Spaltungsprodukt deutet auf eine Verunreinigung des Kollagens durch native Eiweißstoffe (Proteine) hin, denn das aus dem Kollagen entstehende, weitgehend gereinigte Glutin liefert nicht, wie das native Eiweiß bei der Hydrolyse die Spaltungs- oder Abbauprodukte Tryptophan und Tyrosin und bei der Fäulnis kein Tyrosin, Indol und Skatol. Uebrigens bedürfen die obigen Zahlenangaben für Oxyprolin und Serin einer Korrektur, da es nicht gelang, die beiden Aminosäuren in befriedigendem Maße von einander zu trennen, die Zahlenangabe für den Gehalt an Oxyprolin ist mithin zu hoch, die für Serin zu niedrig. Ferner ist zu betonen, daß die mitgeteilten analytischen Daten keinesfalls als fehlerfrei betrachtet werden, oder allgemeine Geltung beanspruchen können, denn einmal sind die Verfahren zur Trennung der zahlreichen Aminosäuren von einander nicht so exakt, daß man mit ihnen völlig einwandfreie Ergebnisse zu erzielen vermag und zweitens ist anzunehmen, daß die Eiweißstoffe, also auch die Kollagene verschiedener Tierarten oder Tierklassen hinsichtlich des prozentischen Gehaltes an den sie zusammensetzenden Aminosäuren Unterschiede zeigen, Unterschiede, über die man allerdings bis jetzt kaum etwas Näheres weiß, weil eben den analytischen Methoden erhebliche Mängel anhaften. So enthält z. B. nach H. Okuda's Versuchen über die Hydrolyse der aus der Fischhaut gewonnenen Gelatine, das Kollagen der Fische, viel mehr Glykokoll, Alanin, Leuzin, Phenylalanin, Glutamin- und Asparaginsäure, als aus der Knochengelatine. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1918, II, 142.)

Wie gering die Zuverlässigkeit der mit diesen Methoden erzielten Ergebnisse ist, erhellt auch aus einem Vergleiche der folgenden, von anderer Seite für die Zusammensetzung des Aminosäurengemisches gemachten Angaben mit den oben mitgeteilten. Diese Angaben lauten: Glykokoll 16,5 %, Arginin 7,6 %, Prolin 5,2 % Leuzin 2,1 %, Glutaminsäure 0,9 %, Alanin 0,8 %, Asparaginsäure 0,6 %, Histidin 0,4 %. Allerdings handelt es sich in letzterem Falle um ältere Angaben und gerade in neuerer Zeit sind auf diesem so überaus schwierigen analytischen Gebiete wesentliche Fortschritte gemacht worden.

Ueber die Struktur der in der Kollagenmolekel enthaltenen schwefelhaltigen Aminosäure oder Aminosäuren herrscht noch Unklarheit, denn das Cystin, der einzige schwefelhaltige Baustein der Proteine findet sich nicht unter den Abbauprodukten des Kollagens.

Das Kollagen geht bei Einwirkung schwach gespannten Dampfes in Glutin über, das identisch ist mit reinster, völlig unzersetzter, d. h. unabgebauter Gelatine. Im allgemeinen kann man sagen, daß auch die beste Gelatinesorte schon geringe Anteile von Produkten der Hydrolyse (Gelatosen oder Glutosen) enthält. Der Leim hinwiederum unterscheidet sich dadurch von der Gelatine, daß er — abgesehen von Fremdstoffen verschiedener Art — wesentlich reicher ist an Abbauprodukten, die aber, sofern der Gehalt an ihnen eine bestimmte, übrigens bislang unermittelte Grenze nicht überschreitet, seinen Gebrauchswert nicht beeinträchtigen, sondern erhöhen, wie folgende Beobachtung H. Kühl's (Chem. Zeitung 1917, S. 740) zeigt. Bei der Einwirkung von Enzymen auf eine Gelatinegallerte ließen sich drei durch die Gelatinierfähigkeit und die Klebkraft charakterisierte Phasen des Abbaues erkennen:

	1. Gelatine	2. Leim	3. Endprodukt
Gelatinierfähigkeit:	groß	gering	nicht vorhanden
Klebkraft:	gering	groß	dto.

Ueber den Chemismus der Umwandlung des Kollagens in Glutin herrscht ebenfalls noch Unklarheit, insbesondere harrt die Frage der Beantwortung, ob bei der Hydratation des Kollagens (Anlagerung der Molekel des Wassers) eine Molekelverkettung stattfindet, sodaß also die Molekelkomplexe des Glutins viel größer wären, als die des Kollagens. Die Thiohydratation des Glutins, d. h. die Angliederung von Schwefelwasserstoff bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien, hat Ssadikow (Zeitschrift f. Kolloide I. (1910), 119 in der Anschauung bestärkt, daß die Glutinierung, also die Ueberführung des Kollagens in Glutin, keine einfache Auflockerung der Kollagenmolekel ist, sondern, daß auch eine Kondensation der Seitenketten stattfindet, daß mit-

hin die Struktur der Kollagenmolekel von der der Glutinmolekel wesentlich verschieden ist. Dazu sei bemerkt, daß nach den Angaben der Praktiker nur die getrocknete, nicht aber die frische Haut bei der Behandlung mit schwach gespanntem Dampfe Glutin liefert, aus der frischen Haut soll man eine nicht gelatinierende Lösung des Eiweißstoffes erhalten. Das Kollagen der Knochen scheint in dieser Hinsicht ein anderes Verhalten zu zeigen. Ueber die mit dem Kollagen der Haut während des Trockenvorganges erfolgende Umwandlung ist aber nichts bekannt, sodaß diese Angaben sehr der wissenschaftlichen Bestätigung und Begründung bedürfen.

Stiasny (Zeitschr. f. angew. Chemie 1920, II, 456) vertritt die Anschauung, daß selbständige Polypeptidmizellen die Großbausteine des Kollagenaggregates bilden. Diese Mizellen sind durch Nebenvalenzen mit ihren Wasserhüllen und den benachbarten Mizellen verkettet. Die einzelnen Polypeptide sind aus Aminosäuren zusammengesetzt, die in den bekannten Bindungsformen mit einander verkettet sind. Bei der Pepsinspaltung tritt eine Auflockerung der Peptone von einander ein, wobei durch Vergrösserung der Wasserhüllen (Quellung durch Salzsäure) die Affinität der Peptone zu einander verringert wird, und schließlich eine Isolierung der Peptone bewirkt wird. Im Gegensatz zu den meisten Proteinen wird das Kollagen von Trypsin erst nach Quellung mit Säuren angegriffen, weil bei ihm, als festem Gerüsteiweiß, die die Peptone umgebenden Wasserhüllen so gering sind und die Affinitätswirkung zwischen den Peptonen so groß, daß die Trypsinwirkung erst nach der Vergrößerung der Wasserhüllen durch Quellung zustande kommt. In dem Maße also, wie durch Quellung eine Vergrößerung der die Mizellen umgebenden Wasserhüllen erfolgt, findet eine Lockerung des Zusammenhanges dieser Bausteine des Kollagenaggregates satt. Die ungleiche Leichtigkeit der Glutinbildung aus Kollagenen verschiededener Herkunft (Haut, Knochen, Knorpel, Sehnen, Fischschuppen) wird durch den Wassergehalt des betr. Kollagens bedingt. Das wasserreiche Kollagen junger Tiere läßt sich leichter in Glutin verwandeln, als das wasserärmere älterer. Entwässerung durch Alkohol oder Trocknung wirken in gleichem Sinne. Beim Abbau des Kollagens hat man also zu unterscheiden zwischen der Peptisierung, d. h. der Zerlegung des Kollagens in die Polypeptidmizellen und der Hydrolyse, d. h. der Spaltung der Peptidmizellen in die Aminosäuren. Die Peptisierung erfolgt ohne, die Hydrolyse mit Lösung der Hauptvalenzen.

Wie man sieht, herrscht auf diesem schwierig zu erforschenden Gebiete noch mancher Widerspruch und viel Un-

klarheit. Die in den permanenten, d. h. im Verlauf des Alterns nicht verknöchernden Knorpeln enthaltene kollagenähnliche Substanz, die man als selbständiges Albuminoid angesehen und mit dem Namen Chondrogen belegt hat, ist nach Mörner's von Trotman bestätigter Ansicht eine Verbindung oder ein Gemenge von Kollagen mit dem zusammengesetzten Eiweißstoffe (Proteid) Muzin, das man als eine Verbindung von Eiweiß mit einem Kohlenstoffhydrat aufzufassen hat. Das aus dem Chondrogen durch Behandlung mit siedendem Wasser entstehende Chondrin soll aus 65 % Glutin und 35 % Muzin bestehen. Auf die Untersuchungen P. A. Levene's, J. A. Lopez-Suarez's und La Forge's über die Muzine und Mukoide, bezw. über Chondroitin und Mukoitinschwefelsäuren kann hier nur hingewiesen werden (Chem. Zentralbl. 1919, I, 472) Chondrogen ist infolge seines Gehaltes an Muzin ärmer an Stickstoff und reicher an Schwefel als Kollagen.

B. Das Glutin.

Chemisch reines Glutin hat wohl bisher keinem Forscher vorgelegen, da bei der Umwandlung des Kollagens in Glutin Abbauprodukte, wenn auch in sehr geringer Menge entstehen. Immerhin wird man keinen großen Fehler begehen, wenn man die unter Anwendung der in Frage kommenden Vorsichtsmaßregeln gewonnene, entmineralisierte Gelatine als Glutin anspricht.

Das von Paal nach der Siedemethode bestimmte Molekelgewicht des Glutins liegt innerhalb der Grenzen 878 und 960; Procter fand die Zahl 900. Die von anderer Seite ermittelte Zahl 839 sollte man, wie Wintgen und Krüger meinen, nicht als Molekelgewicht betrachten, sondern ihr nur den Wert eines Verbindungs- oder Aequivalentgewichtes zubilligen. In reiner, wässeriger Lösung des Glutins sind jedenfalls Molekelaggregate enthalten. (Kolloid-Zeitschrift 28, I. 81). Dem Molekelgewicht 939 würde die Formel $C_{35} H_{57} O_{13} N_{11}$ entsprechen, deren der erforderlichen Begründung entbehrende Aufstellung aber ziemlich wertlos ist. Die physikalische Molekel ist weit größer, da nach der Theorie vom molekularen Netze das Gel als eine einzige kolloide Molekel angesehen werden kann.

Das Glutin gehört zu den reversibeln Emulsionskolloiden, d. h. es bildet kolloide Lösungen, deren disperse Phase flüssig ist. Charakteristische Merkmale dieser Emulsionskolloide sind: Große innere Reibung (Viskosität), die schon durch eine geringe Konzentrationszunahme stark erhöht

wird, während bei Temperatursteigerung das Gegenteil der Fall ist, — die Viskosität einer Glutinlösung sinkt bei einer Erhöhung der Temperatur von 21 auf 31°C um etwa 1000 % —; ferner keine elektrischen und nur schwache kataphoretische — unter Kataphorese versteht man den ohne Zersetzung erfolgenden Transport von Stoffteilchen durch den elektrischen Strom — Erscheinungen, Fähigkeit zur Gelatinierung und Quellung, Koagulierung nur auf Zusatz von Salzen in größerer Konzentration, Schaumbildungsvermögen, im ultramikroskopischen Gesichtsfelde nur eine allgemeine Erhellung und nur seltenes Hervortreten leuchtender Teilchen.

Die Glutinlösung erfährt durch Temperaturwechsel reversible Zustandsänderungen, d. h. sie erstarrt bei einer gegebenen Konzentration und bei einem entsprechenden niederen Temperaturgrade zu einer als halbfestes „Gel" bezeichneten Gallerte, die sich beim Erwärmen wieder verflüssigt. In Gegenwart verschiedener neutraler Salze löst sich Glutin in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und zwar wirken die Salze zweiwertiger Metalle stärker, als die einwertiger, Nitrate stärker, als Chloride. In Gegenwart von Elektrolyten (z. B. Nitraten) löst sich das Glutin in Gemischen gewisser Nichtelektrolyte (z. B. Alkohol, Azeton) mit Wasser.

Das Aufsaugungsvermögen des Glutins bei der Einwirkung von Wasser, der reversible Quellungsvorgang, findet unter Entwicklung von Wärme und anfänglich starker Druckwirkung statt. In sehr verdünnten Säuren quillt nach H. R. Procter's (Zeitschrift f. angew. Chemie 24 (1911) S. 64) Versuchen das Glutin viel stärker als in Wasser, in starken Säuren kommt es viel früher zu einem Quellungsmaximum; fügt man dann ein Neutralsalz hinzu, so läßt sich die Wasserentziehung (Dehydrierung) bis zur Bildung einer festen, hornartigen Masse treiben. Die von dem gequollenen Glutin adsorbierte Säuremenge ist immer größer, als es dem Säuregehalte der vom Glutin adsorbierten wässerigen Lösung entspricht. Bei der Einwirkung starker Säuren wird die Jonisation eines Teiles der vom Glutin adsorbierten Säure beträchtlich herabgesetzt im Vergleich zu der der freien Säure. In neutraler Lösung steigern die Neutralsalze die Quellung, in saurer bewirken die Salze eine starke Entquellung, und die Adsorption des Salzes an das Glutin wird nun negativ.

Nach Meisling (Chemiker-Ztg., Repert, 1909, 296) wird das Aufsaugungsvermögen des Glutins für Wasser durch Belichtung beträchtlich vermindert; es findet infolge der Bildung und Bindung von Formaldehyd eine Aufschwellung und Härtung (Gerbung) statt. Aehnlich der Be-

lichtung, bezw. dem Formaldehyd wirken bei Lichteinwirkung Chromsäure und ihre Salze. Ueberläßt man Glutinsole (Glutinlösungen) bei Zimmertemperatur einige Zeit sich selbst, so macht sich eine Aenderung gewisser physikalisch-chemischer Eigenschaften bemerkbar, z. B. der Viskosität, des Trübungsgrades, der Oberflächenspannung und der optischen Aktivität. Letztere und die Viskosität erfahren eine Zunahme bis zu einem Maximalwerte, der umso schneller erreicht wird, je niedriger die Temperatur ist. Bei Temperaturen über 25°C ist eine Zunahme kaum wahrnehmbar.

Nach S. Lewite's (Chemiker-Ztg. **26** (1902), 530) Versuchen wird die Geschwindigkeit des Gelatinierens von Glutinlösungen verzögert durch Zusatz von Chloriden, Chloraten, Nitraten, Rhodanaten, Erdalkalisalzen der Ameisen- und Essigsäure, Alkalisalzen der Benzoe-, Salizyl-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, dagegen beschleunigt durch Zusatz von Sulfaten, Phosphaten, Oxalaten, Bernsteinsäuresalzen und Alkalisalzen der Wein- und Zitronensäure. Ferner wirken verzögernd Aethyl-, Propyl- und Butylalkohol, während Methylalkohol gleich den Zuckerarten beschleunigend wirkt. Körper, die verzögernd auf die Gelatinierungsgeschwindigkeit wirken, erniedrigen auch die Gelatinierungstemperatur, während die beschleunigend wirkenden sie erhöhen. Chlor zerstört das Glutin, Javellesche Lauge und Brom führen es in den unlöslichen Zustand über, Jod bleibt wirkungslos.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte sind so zahlreiche Untersuchungen über das physikalisch-chemische Verhalten des Glutins, bezw. der Gelatine angestellt worden, daß es nicht möglich ist, die sich z. T. widersprechenden Ergebnisse hier sämtlich zu besprechen. In den meisten Fällen scheint man die besten Gelatinesorten des Handels zu diesen Untersuchungen herangezogen und keine Rücksicht darauf genommen zu haben, daß die aus verschiedenen Rohstoffen gewonnene Gelatine auch eine verschiedene chemische Zusammensetzung besitzt, ganz abgesehen davon, daß auch durch eine ungleiche Behandlung bei der Vorbereitung und Aufschließung der Rohstoffe, wie bei der Ueberführung der Gelatinelösung in die Handelsform Fabrikate hergestellt werden, die hinsichtlich ihres physikalisch-chemischen Verhaltens merkliche Unterschiede zeigen. Immerhin sollen die Ergebnisse, zu denen die zahlreichen, dieses Gebiet beackernde Forscher gelangt sind, hier kurz dargelegt werden.

J. Loeb (Journal Biolog. Chem. 33, 531; 34, 395; Chem. Zentralbl. 1919, I., 30 und 91) hat gefunden, daß der Einfluß der Neutralsalze auf die Quellung des Glutins stöchiometrischer Ordnung ist, sodaß die Grenzkonzentration für die Quellung des Glutins zu einer rohen Berechnung der

molekularen Konzentration des verwendeten Salzes benutzt werden kann. Neutralsalze mit einwertigem Kation bilden mit Glutin hochionisierbare Salze, die sich unter Bildung von positiv geladenem Metallion und negativem Glutinion ionisieren, wobei letzteres das Anion des Salzes in nicht disoziierter Bindung enthalten oder auch nicht enthalten kann. Die Bildung dieser Glutinionen verursacht die zusätzliche Quellung, wenn das Glutin nach dem Fortwaschen des Salzes mit destilliertem Wasser behandelt wird. Die Metalle der alkalischen Erden bilden mit Glutin Salze, die keiner Quellung, vielleicht auch kaum der Ionisierung fähig sind. Die Umwandlung quellungsfähiger Glutinsalze mit einwertigem Kation (z. B. Natriumglutinat) in quellungsunfähige vom Typus des Kalziumglutinates ist die Ursache der antagonistischen Wirkung von Metallen der Kalziumgruppe.

Nach der Behandlung der Glutinlösung mit Neutralsalzlösung und Wegwaschen des Salzüberschusses zeigt sich bei Salzen mit einwertigem Kation die Zähigkeit des Glutins beträchtlich gesteigert, bei solcher Behandlung mit zweiwertigem Kation ist eine Steigerung kaum bemerklich. Die Salze mit einwertigem Kation (Li, Na, K. und NH_4) erzeugen in gleicher molekularer Konzentration die gleiche Zähigkeitssteigerung unabhängig von der Art und Wertigkeit des Anions.

W. O. Fenn (Journal Biolog. Chem. **33,** 279 und 439; **34,** 141 und 145, Chem. Zentralbl.1919, I., 30, 31 und 91) hat die Wirkung von Salzen und Salzgemischen auf die Fällung des Glutins durch Alkohol studiert. Säuren und Alkalien hindern die Fällung des Glutins durch Alkohol und zwar zeigen starke Säuren und Alkalien ein scharfes Maximum mit nachfolgendem Abfall. Auch Salze haben in zunehmender Konzentration die Tendenz, die Fällung durch Alkohol zu hindern, bis ein Maximum erreicht ist. Dreiwertige Ionen sind wirksamer als zweiwertige, diese wieder wirksamer als einwertige. Bei manchen Salzen, z. B. solchen, in denen ein zweiwertiges Kation mit einem zweiwertigen Anion verbunden ist, wie im Mangansulfat, findet eine Neutralisierung zwischen den Ionen statt. Salze wie $AlCl_3$ und $CuCl_2$ mit starkem Hinderungsvermögen gleichen den starken Säuren darin, daß sie ein Maximum mit darauf folgendem Abfall aufweisen. Auch die Wirkung der Sulfate, Zitrate und Tartrate der Alkalimetalle nimmt in hohen Konzentrationen infolge eines starken Aussalzungs- oder Entwässerungsvermögens ab.

Die Prüfung der Wirkung von Salzgemischen ergab, daß Salze mit einwertigen Ionen (NaCl) sich antagonistisch gegen alle Salze mit zwei- oder dreiwertigen Anionen

oder Kationen, Salze mit zwei- oder dreiwertigen Kationen sich antagonistisch gegen Salze mit zwei- oder dreiwertigen Anionen verhalten. Während diese in geringen Konzentrationen die Alkoholzahl von Glutin + Na Cl erhöhen, vermindern sie jene unter gleichen Verhältnissen. Ein Salzpaar mit zweiwertigen Kationen ($CaCl_2$ und $MnCl_2$) oder ein solches mit einwertigen Anionen und Kationen (NaCl und KCSN) zeigt keinen Antagonismus der Wirkung.

Bezüglich der Fällung des Glutins durch Salzgemische wurde beobachtet, daß Säuren und Salze, in denen der Einfluß des Kations überwiegt, die Fällung des Glutins durch Chlornatrium unterstützen, während Alkalien und Salze, in denen der Einfluß des Anions überwiegt, sie hindern. Die Fällung des Glutins durch Natriumsulfat wird durch Säuren begünstigt, durch Alkali in niederen Konzentrationen gehindert, bis schließlich durch das Alkali Spaltung erfolgt.

Auch J. Loeb (Journ. Biolog. Chem. **34**, 489; **35**, 497, Chem. Zentralbl. 1919, I., 297 und 374, vergl. ferner Chem. Zentrbl. 1921, II., 416) hat eingehende Versuche über den Einfluß der Neutralsalze auf Glutin angestellt und beobachtet, daß auf die Fällbarkeit durch Alkohol nur das Kation eine Wirkung ausübt, wenn der Ueberschuß des Salzes — er ließ die Salzlösung auf das gepulverte Glutin einwirken — fortgewaschen wird. Chlornatrium wirkt in dieser Richtung stark, Natriumsulfat schwächer, Chlorkalzium und Magnesiumsulfat gar nicht. Ferner heben Alkalihydrate die Fällbarkeit auf, Erdalkalihydrate nicht. Salpetersäure, Salzsäure, Trichloressigsäure heben die Fällbarkeit ebenfalls auf, Schwefelsäure und schwache Säuren nicht. Quellung des Glutins, Viskosität und osmotischer Druck seiner Lösungen werden durch Neutralsalze. Säuren und Basen beeinflußt. Basen und Neutralsalze mit einwertigem Kation steigern die Quellung und Viskosität, solche mit zweiwertigem Kation und Säuren mit zweiwertigem Anion zeigen keine oder geringe Wirkung. Das gleiche gilt für den osmotischen Druck, was im Einklange steht mit der Theorie über das Verhalten amphoterer Elektrolyte, nach der diese auf der sauern Seite vom isoelektrischen Punkte aus, d. h. dem Punkte gleicher Potentiale, wenn ionisiert, nur in Form von Kationen bestehen, auf der alkalischen Seite nur in Form von Anionen. Im ersten Falle kann sich der Ampholyt nur mit dem Anion, im zweiten nur mit dem Kation eines Neutralsalzes verbinden. Nur im isoelektrischen Punkte fehlt die Möglichkeit der Vereinigung mit anderen Ionen, in diesem muß das Glutin also frei sein von ionogenen Verunreinigungen. Daher muß sich als bestes Reinigungsverfahren für Glutin die Behandlung mit

einer Säurelösung erweisen, deren Wasserstoffionenkonzentration gerade der isoelektrischen entspricht, bei der also $p_H = 4{,}7$ ist.

Nach M. H. Fischer's und M. O. Hocker's (Chem. Zentralbl. 1918, I., 744) Beobachtungen sind Quellung und Verflüssigung des Glutins verschiedene Vorgänge, denn sonst müßten Einflüsse, die die Quellung begünstigen, die Neigung zur Verflüssigung herabsetzen. Die Schlußfolgerung steht mit der Anschauung in Widerspruch, daß die Quellung eine Vorstufe der Verflüssigung ist.

D. J. Lloyd (Chem. Zentralbl. 1920, II., 94; 1921, I., 30) hat bei seinen Untersuchungen über die amphotere Natur des Glutins gefunden, daß die der Gleichung: Glutin + HCl = Glutinchlorid zu Grunde liegende Reaktion umkehrbar (reversibel) ist, nicht aber die durch die Gleichung: Glutin + NaOH = Natriumglutinat ausgedrückte Reaktion. Lloyd definiert die Gele als Zweiphasenstrukturen, die nur an erster Stelle aus einem flüssigen Systeme gebildet werden können. Sie bestehen aus einem festen Gitterwerke von gefälltem, neutralem Glutin, mit dem eine gewisse Menge Wasser verbunden ist und einer die Zwischenräume ausfüllende Flüssigkeit, die eine Lösung des Glutins in Salzform darstellt. Das Volumen irgend eines Systems in der Gelform wird durch das Gleichgewicht zweier entgegengesetzter Kraftformen bestimmt, nämlich einmal elastischer Kräfte des festen Gitterwerks, die eine Zusammenziehung zu bewirken suchen und zweitens osmotischer Kräfte des ionisierten Glutinsalzes in den Zwischenräumen, die nach Ausdehnung streben. Beim isoelektrischen Punkte ist das Glutinegel unbeständig, das durch Fällung an zahlreichen Krystallisationspunkten entstandene Gitterwerk kontrahiert sich. Geringe Zusätze von Alkali oder Säure beseitigen die Unbeständigkeit des Gels.

Die beiden Fragen nach dem Gefüge elastischer Gele und nach der Erklärung des Quellungsvorganges harren indessen noch immer der einwandfreien Lösung. Die Vertreter der einen Anschauung (Procter, Pauli, Katz), halten die Gele für feste Systeme (feste und halbfeste Lösungen), die anderen (Wi. und Wo. Ostwald, Hardy, Bradford, Lloyd) halten sie für homogene Systeme, die sich hinsichtlich des Zustandes der Aggregation der Phasen unterscheiden. Es handelt sich also um eine Anordnung der festen Phase in Form eines Netzwerkes oder Zellenaggregates, das von der flüssigen Phase durchdrungen ist, oder um ein System zweier flüssiger Phasen mit Oberflächenspannung an der Berührungsfläche. Eine annehmbare Erklärung der Eigenschaft des Schwellens fehlt noch (Engineering **110**, 574, Kolloid, Zeitschr. 1921, I., 498).

Auf die sehr eingehenden Untersuchungen L. Arisz über den Sol- und Gelzustand von Glutinlösungen kann hier nur hingewiesen werden. (Chem. Zentralbl. 1915, II, 57).

Nach M. H. Fischer's Untersuchungen über Hydratation und Lösung ist erstere als eine Aenderung anzusehen, bei der der Eiweißkörper in physikalisch-chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel tritt, Lösung ist der Ausdruck einer Erhöhung des Dispersionsgrades des Kolloids. Die Zunahme des Dispersionsgrades ist antagonistisch dem Hydratationsvorgange, denn feiner dispergierte Kolloidteilchen sind unfähig, soviel Wasser zu binden, als gröbere.

K. Gerike (Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide **17**, 78, Chem. Zentralbl. 1916, I., 163) bestimmte den Dampfdruck von Glutingemischen in Solform und fand im Vergleiche zur Dampfspannung reinen Wassers eine nur sehr geringe, mit steigender Konzentration schwach wachsende Erniedrigung und keinen merklichen Einfluß der Temperatur auf diese Erniedrigung. Diese Beobachtung spricht unter Berücksichtigung der in der Nähe des Schmelzpunktes auftretenden Schwankungen im Dampfdruck dafür, daß diese Gemische den Charakter einer mechanischen Aufschwemmung tragen, und daß die geringe Dampfdruckerniedrigung durch eine geringe Löslichkeit und durch die Adsorption des Glutins hervorgerufen wird. Solange die Gemische fest waren, wuchs die Erniedrigung mit Erhöhnug der Temratur schwach an. Hier spielt wohl die Krustenbildung eine Rolle. Die Aenderung des Dampfdruckes von Salzlösungen bei Glutinzusatz ist je nach Art des Salzes verschieden.

Für die Abhängigkeit der Konzentration von dem Dampfdruck bei konstanter Temperatur bei Glutin in Gelform ergeben sich ähnliche Beziehungen, wie sie v. Bemmelen für Kieselsäure fand. Bei kleineren Prozentgehalten ändert sich die Konzentration stark bei geringen Aenderungen des einwirkenden Dampfdruckes. Von einer 70 % betragenden Konzentration des Gels an ist das Wasser wesentlich stärker gebunden, bei einer solchen von 94 % macht sich eine zweite Koagulation geltend. Die letzten Wasserreste sind sehr fest gebunden.

Was die Schnelligkeit der Wasseraufnahme- und Abgabe bei der Einwirkung des unter bestimmtem Drucke stehenden Wasserdampfes betrifft, so wird der größte Anteil des Wassers sehr schnell aufgenommen und abgegeben, während solches bei dem letzten System sehr allmählich erfolgt. Anscheinend handelt es sich bei der Wasseraufnahme um Adsorption, nicht um Hydratbildung. Daß sich aufgequollenes Glutin hinsichtlich der Entquellung in gesättigtem Wasserdampfe umgekehrt wie Filtrierpapier verhält, ist auf die Verschiedenheit der glatten bei Gela-

tine, der rauhen Beschaffenheit der Oberfläche beim Filtrierpapier zurückzuführen. Die durch inneren Ueberdruck aus den Wabenöffnungen herausgepreßten Wassertröpfchen bleiben an der Oberfläche des Glutins kugelförmig, an der des Filtrierpapiers verteilen sie sich über die ganze Grenzfläche.

Nach O. Scarpa's (Kolloid-Zeitschrift **15**, 8, Chem. Zentralbl. 1914, II., 602) ultramikroskopischen Beobachtungen und Viskositätsmessungen läßt sich ein allmählicher reversibler Uebergang des Glutins aus dem Emulsoid- in den Suspensoidzustand nachweisen. In diesem Uebergangszustande zeigt das Glutin Kataphorese (vergl. oben) und verhält sich elektronegativ.

Paal vertritt die Ansicht, daß Glutin in wässeriger Lösung molekular zerteilt sein kann und daß dann bei der Abkühlung Molekelaggregate entstehen (Zeitschrift f. physikal. Chemie **98**, 14, Chem. Zentralbl. 21, II., 690).

R. Shoji (Chem. Zentralbl. 1920, I., 128) hat die Zähigkeitsänderung des Glutins (n) bezüglich der Zeit (t) in den Anfangsstadien der Erstarrung und (nt) bezüglich der Zeit (T) im Laufe der durch Erhitzen herbeigeführten Hydrolyse berechnet und Gleichungen aufgestellt, in denen die Zähigkeitszunahme im ersten Augenblicke der Gelbildung die mit der Anfangskonzentration an α-Glutin zunimmt, eine Konstante Y bezeichnet, die ebenfalls mit der Anfangskonzentration wächst und positiv oder negativ ist, je nachdem diese unterhalb oder oberhalb einer gewissen kritischen Konzentration liegt. Wenn positiv, stellt Y den erst nach langer Zeit erreichten asymptotischen Wert der Zähigkeit dar, wenn negativ, erreicht die Gelbildung ihren Endpunkt nach einer endlichen Zeit, die durch den Ausdruck $t = Y$ gegeben ist.

Die von G. St. Walpole (Kolloid-Zeitschr. **13**, 241; Chem. Zentralbl. 1914, I., 398) unternommenen Versuche zur Bestimmung des Berechnungsexponenten des Glutins führten zu dem Ergebnis, daß dieser bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Konzentration (g und l) und unabhängig davon ist, ob das Glutin sich in Sol- oder Gelform befindet, und ob es Säuren, Alkalien oder Salze enthält.

Wo. Ostwald (Kolloid-Zeitschrift 17, 113, Chem. Zentralbl. 1916, I., 730) hat eingehende Untersuchungen über die Kinetik der Multirotation (zeitlichen Drehungsänderungen) in Gelatinesolen und der Multiviskosität (zeitlichen Viskositätsänderungen) angestellt. Die Multirotation läßt sich durch die Gleichung $a\,T = kt\,0{,}06$ darstellen, in der $a\,T$ den Drehungswinkel der D-Linie bei der Temperatur T, t die Zeit nach Beginn der Drehungsänderung, k eine Zahlenkonstante bedeutet. k ändert sich mit der Konzentration c linear nach der Gleichung $k = 0{,}687\ (100c + 186)$ und

mit der Temperatur T linear nach der Gleichung $k = 9{,}17\ (38 - T)$. Ferner sei verwiesen auf die Quellen: „Grundriß der Kolloidchemie 1909 S. 267. „Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie 1912“, die Welt der vernachläßigten Dimensionen 1915, S. 66 und 191, Zeitschrift für Chemie und Ind. der Kolloide 12, 218, Chem. Zentralblatt 1913, II., 924.

S. C. Bradford (Chem. Zentralbl. 1920, II, 94) will krystallisiertes Glutin in mikroskopischen Kugeln dargestellt haben, indem er eine 0,5prozentige Glutinlösung, der er zur Vernichtung der Bakterien 0,1 % Quecksilberchlorid zugesetzt hatte, schnell auf 100°C erhitzte und dann in Krystallisierschalen filtrierte. Sehr wahrscheinlich klingt diese Angabe gerade nicht. R. Zsigmondy weist darauf hin, daß die Röntgenaufnahmen in Glutin, bezw. Gelatine noch nicht das Vorhandensein von krystallisierten Teilchen ergeben haben. (Zeitschrift f. physikal. Chem. **98**, 14). Nach W. Möller's Versuchen (Kolloid-Zeitschr. **25**, 67 und 101, Chem. Zentralbl. 1919, II., 885 und 886) sind beim Eindiffundieren von Formaldehyd in bereits erstarrte Glutingallerte von beliebiger Konzentration niemals Struktur- oder Krystallisationserscheinungen wahrzunehmen. Wohl aber zeigen sich solche beim Mischen einer warmen Glutinlösung mit Formaldehydlösung, und zwar handelt es sich um sphärokrystalline Strukturen, hervorgerufen durch orientierende Einflüsse der Formaldehydkondensations- und Polymerisationsprodukte auf die Mizellen des α-Glutins. Die Beziehungen zwischen Schrumpfungs- und Diffusionsstrukturen in gegerbtem Glutin bei der Diffusion von Natriumhydrat in mit Formaldehyd gegerbte Glutin-Chlornatrium-Gallerte sind nach Möller auf innere strukturelle Veränderungen der Mizellenverbände der Gallerte zurückzuführen.

Nach C. Th. Mörner's (Zeitschr. f. physiolog. Chem. **98**, 97, Chem. Zentralblatt. 1917, I., 587) Untersuchungen zeigt Glutin gegenüber konzentrierter Salpetersäure ein anderes Verhalten als die meisten Proteinstoffe, insofern es keine oder nur Spuren Oxalsäure liefert. Dieses Verfahren beruht nicht auf einem widerstandsfähigeren Gefüge dieses Eiweißkörpers, sondern auf dem Fehlen gewisser Aminosäu-, ren, wie Cystin, Tyrosin, Tryptophan, (vergl. oben S. 2), die im Gegensatz zu anderen Aminosäuren mit konzentrierter Salpetersäure heftig reagieren. Rauchende Salpetersäure giebt bei ihrer Einwirkung auf Glutin auch Oxalsäure, da die nitrosen Gase die Einwirkung der Salpetersäure auf die schwerer oxydabeln Aminosäuren ermöglichen.

A. A. Scott (Chem. Zentralblatt 1915, I., 418) hat die thermische Ausdehnung von wässerigen Glutinlösungen bestimmt.

Das Chondrin (vergl. S. 5) besitzt viel weniger Klebkraft, als das Glutin und wird daher, wie auch wegen seiner chemischen Eigenschaften als schädlicher Begleiter des Glutins betrachtet, weswegen man chondrogenhaltige Rohstoffe möglichst auszuschalten sucht. Es wird schon durch schwache Säuren, ferner durch Aluminiumsalze, Bleiessig und andere Schwermetallsalze aus seiner wässerigen Lösung gefällt, was beim Glutin nicht der Fall ist.

C. Die Gelatine.

Es ist bereits oben darauf hingewiesen worden, daß zwischen dem Glutin und der Gelatine in ihrer reinsten Form nur ein sehr geringer Unterschied besteht, der in erster Linie darin zu suchen ist, daß die Gelatine wohl fast stets einen geringen Gehalt an Gelatosen (Abbauprodukten) und an mineralischen Anteilen aufweist. Die zur Klarlegung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Glutins angestellten Untersuchungen, deren Ergebnisse in Vorstehendem mitgeteilt sind, hatten wohl meistens nicht das Glutin, sondern die Gelatine zum Gegenstande und hätten daher, streng genommen an dieser Stelle besprochen werden müssen. Indessen wird man keinen großen Fehler begehen, wenn man annimmt, daß ihre Ergebnisse auch für das Glutin Gültigkeit haben. Die Untersuchungen, für die solches nicht im gleichen Maße zutrifft, finden in Nachstehendem kurze Erörterung.

Nach H. Handovsky's und A. Weil's Untersuchungen (Kolloid-Zeitschr 27, 306) bilden homogene Emulsionen von Kohle und Gelatine Komplexe von eigenem mit dem Mengenverhältnisse wechselnden Quellungsvermögen, und ähnlich verhalten sich Lipoid-Gelatinegallerten.

Mit Formaldehyd in ungenügender Menge gegerbtes Gelatinegel schließt nach L. Reiner's Versuchen (Kolloid-Zeitschrift 27, 195) ungegerbte Gelatine ein und nimmt beim Erhitzen infolge Entweichens des Formaldehydes seinen ursprünglichen Zustand wieder an. Zusatz von Ammoniak unterbricht den Gerbungsvorgang, macht ihn aber nicht rückgängig.

S. E. Sheppard und S. S. Sweet (Chem. Zentralbl. 1921, I., 100) haben die elastischen Eigenschaften von Gelatinehäuten untersucht. Das Verhältnis des Elastizitätsmoduls zur Konzentration der Gelatine ergibt eine Funktion des Typus $E = kc^n$ und ist für einen weiten Umfang gültig. Die Konstanten k und n können von einem zum andern Grade der Gelatine variieren.

Die Leitfähigkeit einer 8,4prozentigen, ungereinigten Handelsgelatine mit sehr geringem Salzzusatze ist nach L. Rettig's Versuchen (Kolloid-Zeitschr. 27, 165) größer, als die der gelatinfreien Salzlösung. Bei steigendem Salzgehalte kehrt sich das Verhältnis um. Ob diese Verminderung im letzteren Falle bedingt ist, durch eine Aenderung des Dissoziationsgrades oder der Jonenbeweglichkeit oder durch eine teilweise Adsorption der Jonen durch die Gelatine steht dahin. Mit der bei Einwirkung höherer Temperatur erfolgenden Umwandlung in B-Gelatine [1]) tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit ein.

H. E. Patten und T. O. Kellems (Chem. Zentralbl. 21, II., 717) bestimmten den isoelektrischen Punkt aschefreier Gelatine zu $p_H = 4{,}8$, käuflicher zu $p_H = 5{,}64$. Die von G. Bugge und B. Mehler durch Messung des osmotischen Druckes berechnete Molekulargröße der Gelatine beträgt nach W. Biltz's Mitteilung (Zeitschr. für physiolog. Chemie 91, 705, Chem. Zentralbl. 1916, II., 1031) je nach deren Reinheit 5500 bis 18500. Da das von Paal nach der Siedemethode ermittelte Molekelgewicht innerhalb der Grenzen 878 bis 960 liegt, so würden die Molekelaggregate der Gelatinelösungen aus 10 bis 20 Molekeln bestehen. Die Viskosität steigt, die Goldzahl — je größer die Goldzahl, umso geringer der Goldschutz, d. h. die Schutzkraft der Gelatine — sinkt mit zunehmender Teilchengröße.

Bezüglich des physiologischen Verhaltens des Glutins, bzw. der Gelatine hat man folgendes ermittelt. Die spezifischen Funktionen des Eiweißes im Organismus vermag die Gelatine nicht auszuüben. Nach Kaufmann's Versuchen (Chem.-Ztg., Repert 1905, 312) läßt sich ein Fünftel des Eiweißbedarfes durch Gelatine ersetzen und durch Zugabe gewisser aromatischer Aminosäuren (Tryptophan, Tyrosin), eben der in der Kollagenmolekel fehlenden Bausteine des Eiweißes, vermag man die Gelatine dem letzteren beinahe ebenbürtig zu machen. Auch G. Totani (Biochemsches Journal **10**, 382, Chem. Zentralbl. 1917, I., 102) hat gefunden, daß das Eiweiß einer Kost schon durch hydrolysierte Gelatine, der man Tryptophan zugemischt hat, ersetzt werden kann. Dagegen haben Rona und W. Müller (Chem.-Ztg., Repert. 1907, 214) aus ihren Versuchen den Schluß gezogen, daß die Unfähigkeit der Gelatine, Eiweiß als Nährstoff voll zu ersetzen, nicht dem Fehlen gewisser konstanter Abbauprodukte des Eiweißes, wie Tryptophan und Tyrosin, zuzuschreiben ist. Kraus (Chem.-Ztg., Repert. 1917, 835) empfiehlt die Gelatine als eiweißsparendes

---

[1]) Als B-Gelatine bezeichnet man eine solche mit „thermetischer Vorgeschichte", die also eine Erwärmung auf höhere Temperatur erfahren hat.

Nährmittel. Nach E. Salkowski (Zeitschr. f. physiolog. Chemie 109, 32, Chem. Zentralbl. 1920, II., 12) ist das Vorkommen von Tryptophan und Tyrosin in der Gelatine des Handels auf eine etwa 2,5 % betragende Beimengung von Eiweiß zurückzuführen.

Von Wichtigkeit für die Beantwortung mancher physiologischer Fragen ist das von M. H. Fischer und A. Sykes (Les matières grasses 1914, 4200) studierte Verhalten gewisser Nichtelektrolyte, wie Saccharose, Lävulose, Dextrose, Methylalkohol, Propylalkohol, Propylenglykol, Azeton, auf das Quellungsvermögen der Gelatine. Die genannten Stoffe wirken sämtlich quellungsvermindernd, und im Gegensatz zu dem Verhalten der Elektrolyte wächst ihre Wirkung mit der in Wirksamkeit tretenden Menge.

Zur Reinigung und Entmineralisierung der Gelatine löst sie Sadikoff in Magnesiumsulfatlösung, fällt sie wieder mit Säure aus, löst sie abermals unter Zusatz von etwas Alkohol, filtriert die Lösung durch Tierkohle und fällt das Eiweiß mittels Ammoniak aus (Chemiker-Ztg. 1906, 68). Dhéré und Gorgolewski stellen durch Dialyse und Behandeln im elektrischen Felde völlig entmineralisierte Gelatine dar, die im Gegensatz zu der noch Spuren von Mineralstoffen enthaltenden elektronegativ ist und schwerer als diese erstarrt (Chemiker-Ztg. 1910, 464).

Interessante Versuche über die Diffusion der Chrom-, Eisen- und Aluminiumsalze in gallertartiger Gelatine haben Procter und Law angestellt; bei Anwendung einer Chromalaunlösung diffundierte am schnellsten die abgespaltene Säure, dann die grüne und am langsamsten die violette Modifikation. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Eisen- und Aluminiumsalze; je basischer die Salzlösung, um so weniger schnell diffundiert sie. (Chemiker-Ztg., Repert. 1909, 294).

D. Der Leim.

Der Leim unterscheidet sich von der Gelatine — abgesehen von seinem Gehalte, bezw. seinem größeren Gehalte an verunreinigenden Fremdstoffen —, in erster Linie dadurch, daß er einen höheren Prozentsatz an Abbauprodukten (Gelatosen) besitzt. Dementsprechend zeigt auch der Leim das im Vorstehenden geschilderte, dem Glutin und der Gelatine eigene chemisch-physikalische Verhalten, sodaß es nur der Nachfügung weniger Punkte bedarf.

Ein der Elektro-Osmose-A.G. (Graf Schwerin) patentiertes Verfahren (Chem. Zentralbl. 1916, I. 1001) zur Trennung von Komponenten solcher Gemische, die Suspensions- oder

Emulsionskolloide, echte Kolloide, Ionen oder gelöste Körper enthalten, soll Anwendung finden zur Aufteilung des Kolloidgemisches des Leimes in gelöste Eiweißkörper, Gelatosen, klebende Anteile unbestimmten Charakters und Gelatine. Bei diesem Verfahren sind in den Stromkreis Diaphragmen eingeschaltet, deren Potential so gewählt ist, daß die Komponenten, die von den übrigen Bestandteilen geschieden werden sollen, die Diaphragmen nicht passieren können, während andere hindurchwandern. Hierzu mag bemerkt werden, daß nach der bis jetzt gültigen, einstweilen unwidersprochen gebliebenen Annahme der Leim nicht aus Gelatine, bezw. Glutin, Gelatosen und klebenden Anteilen unbestimmten Charakters besteht, sondern daß, wie schon oben näher ausgeführt, die größte Klebfähigkeit bei einem bestimmten, bis jetzt nicht ermittelten Verhältnis zwischen Glutin und Gelatosen vorhanden ist.

In dieser Richtung, also zur Ermittlung der zwischen der Zusammensetzung des Leimes einerseits, seiner Klebkraft und der Viskosität seiner Lösungen andererseits herrschenden Beziehungen, hat R. H. Bogue (Chem. Metallurg. Engin. **23**, 105, 154, 197. Chem. Zentralbl. 1921 II. 1272) interessante Versuche angestellt. Die Bestimmung des Gehaltes der verschiedenen Leimsorten an Albuminoiden und dessen Abbauprodukten Albumosen (Proteosen), Peptonen und Aminosäuren ließ folgende Beziehungen erkennen. Je höher der Gehalt an Albuminoidstickstoff und je kleiner der Gehalt an Albumose-, Pepton- und Aminosäurestickstoff, desto größer die Klebkraft. Dieses Ergebnis begegnet indessen begründeten Zweifeln, denn es besagt, daß reinste, an Abbauprodukten ärmste Gelatine eine größere Klebkraft besitzt, als guter, an Gelatosen wesentlich reicherer Leim, was allen bisherigen Erfahrungen widerspricht. Uebrigens haftet allen Versuchen deren Ziel die Ermittlung des Verhältnisses zwischen der Klebkraft und der Zusammensetzung oder gewissen Eigenschaften des Leimes ist, der Mangel an, daß man über ein einwandfreies Verfahren zur Bestimmung der Klebkraft bis jetzt nicht verfügt.

Ferner fand Bogue, daß Knochenleim einen höheren Gehalt an Aminosäuren besitzt als Hautleim, und daß anscheinend auch die chemische Struktur ihres Hauptbestandteiles, des Glutins, Verschiedenheiten zeigt. Die von Bogue aus seinen Versuchsergebnissen abgeleitete Anschauung, daß die Klebkraft eine Funktion der Gelatinierkraft sei, ist wie bereits oben bemerkt, jedenfalls irrig. Dagegen scheint zwischen der Viskosität der Leimlösung und der Klebkraft des betr. Leimes eine gewisse, aber keineswegs immer vorhandene Abhängigkeit zu bestehen, so daß in den meisten Fällen die Klebkraft mit der Viskosität zunimmt. Die Be-

stimmung des Schmelzpunktes der Leimgallerte, die s. Zt. R. Kißling in Vorschlag gebracht und für deren Ausführung er einen handlichen, im praktischen Betriebe vielbenutzten Apparat konstruiert hat (vergl. Abschnitt V), gibt nach Bogue's Versuchen den zuverlässigsten Maßstab zur Beurteilung der Güte (Ergiebigkeit) einer Leimsorte. Auf die Untersuchungen Bogue's über die Beeinflussung des physikalischen Verhaltens der Gelatine, bezw. des Leimes (Quellung Gelatinierung, Viskosität usw.) durch Zusatz von Natriumsilikaten kann hier nur hingewiesen werden (Chem. Zentralbl. 1922, II., 529).

Als interessante Erscheinung mag noch erwähnt werden, daß hydrolysierter Leim bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd Licht ausstrahlt, wie solches übrigens auch bei zahlreichen anderen chemischen Vorgängen schon häufig beobachtet ist.

Die Ursache des Schäumens der Leimlösungen erblickt H. J. Watson

1) in dem Vorhandensein suspendierter Stoffe,

2) in der Gegenwart peptonisierender Agentien, wie z. B. einfacher hydrolisierender Substanzen,

3) in den Peptonen selbst. Die Wirkung des Muzins zeigt sich im Wachsen der Schäumungszahl. (Chem.-Ztg. 1906, 131).

II. Die Rohstoffe und ihre Vorbehandlung.

A. Die Rohstoffe.

Als Rohstoffe der Leimerzeugung sind zu nennen 1) die tierische Haut, 2) die Knochen, 3) Fischabfälle, 4) Tierkadaver, 5) Lederabfälle (gegerbte Haut).

1) Die tierische Haut. Sie besteht aus drei Hauptschichten, der dünnen, aus der äußeren Hornschicht und der unteren Schleimschicht gebildeten Oberhaut, der ebenfalls durch zwei Schichten, die Zwischenlederhaut und die eigentliche Lederhaut, gebildeten Lederhaut und der elastischen Unterhaut. Die nur aus Zellgewebe bestehende Oberhaut und die von Fettablagerungen durchsetzte und mit Fleischteilen verunreinigte Unterhaut sind für die Leimgewinnung ziemlich wertlos, die Lederhaut dagegen ist der kollagenhaltige Rohstoff.

Beim Zurichten der Häute im Gewerbebetriebe schneidet man von den Kalbs- und Schaffellen meistens die Kopfteile weg, weil diese sich als Rohstoff für die Leimfabrikation, als „Leimleder" höher verwerten lassen. Ferner trennt man die Hautteile der Unterschenkel und der Füße ab und gibt der Haut durch Wegschneiden vorspringender Randteile eine mehr abgerundete Form. Von Rinderhäuten schneidet man ebenfalls gewisse Teile, wie Schwanz, Ohren Fußstücke weg, die Kopfteile werden dagegen gegerbt.

Einer besonderen Wertschätzung seitens der Gelatine- und Leimfabrikanten erfreuen sich die im gekalkten und getrockneten Zustande eine Handelsware bildenden Kalbsköpfe und die Abfälle der Weißgerberei, die die Haut in reinster Form und aufbewahrungsfähigem Zustande liefern. Schweinshäute, Hasen- und Kaninchenfelle geben einen weniger festen Leim, eigenen sich also besser zur Herstellung von Leimgallerte, als von Tafelleim. Mit dem Alter der Tiere findet eine Verdickung der Haut statt, so daß man aus der Haut junger Tiere relativ größere Leimmengen

zu gewinnen vermag, als aus der älteren. Bei den zahlreichen Haut- und Ledersorten und ihrer ungleichen Beschaffenheit empfiehlt es sich im allgemeinen, das Rohmaterial weitgehend zu sortieren, um den daraus gewinnbaren Leim besserer Beschaffenheit nicht durch solchen schlechterer zu schädigen.

Die Hautabfälle müssen zumal im Sommer sorgsam aufbewahrt werden, um Zersetzungsvorgängen vorzubeugen. Der Leimfabrikant hängt in dieser Hinsicht von der Sorgfalt des Gerbers ab. Bleiben die Hautabfälle zu lange auf Haufen liegen, so tritt bei Sommerwärme leicht faulige Gärung ein. Hat beim Aeschern (Kalken) die Kalkmilch nicht genügend eingewirkt, entweder nicht lange genug, oder ist sie zu schwach (zu verdünnt oder kohlensäurehaltig) gewesen, so haften den Abfällen meistens Fett- und Fleischteile an. Ist die Kalkmilch dagegen zu stark, so wird auch das Kollagen angegriffen. Bei mangelhafter Trocknung oder feuchter Witterung schimmeln die Hautabfälle leicht, bei Frostwetter kann ebenfalls eine Schädigung des Kollagens eintreten, gefrorenes Leimleder gibt meistens einen minderwertigen Leim. Gutes „Leimleder" soll trocken und zähe, nicht mürbe und brüchig, schimmelfrei, arm an Fett- und Fleischteilen und nicht zu sehr „verkalkt" sein.

Man kann die Hautabfälle nach verschiedenen Gesichtspunkten in Gruppen einteilen, indessen mangelt es diesem Gebiete doch allzusehr an systematischen Kriterien, so daß es bei einer unsystematischen Aufzählung sein Bewenden haben mag. Von den im Handel befindlichen Leimledersorten seien folgende aufgeführt:

Rindsleder von älteren Tieren, mit Schwanzstücken, stark gekalkt. Häufig ist ihm Pferdeleder beigemengt, das geringerwertigen, dunkeln Leim ergibt. Als „Fettleder" bezeichnet man das von gemästeten Tieren stammende Rindsleder.

Kalbsleder in dünnen, durchscheinenden, schwach gekalkten Streifen, das einen hellen Leim liefert.

Kalbsköpfe, d. h. deren Haut, die in durch Aeschern enthaartem Zustande als bester Gelatinerohstoff auf den Markt kommt und in Glacee- und Buntpapierfabriken als solcher verarbeitet wird.

Kalbsfüße, d. h. die vom vorletzten Fußgliede stammende Haut, die von ungeäscherten, behaarten Häuten abgeschnitten wird, ein ebenfalls vorzüglichen Leim, bezw. Gelatine liefernder Rohstoff.

Schafsleder (Lammleder, Ziegenleder) in geäschertem Zustande; es ist wenig ausgiebig und liefert einen minderwertigen Leim. Das Gleiche gilt von Hasen-, Kaninchen-, Eber- und Schweinshäuten. Allerdings stellt man

auch aus Hasenhaut, die durch eine Maschine in Fäden zerschnitten wird und als „Geschnittene Hasenhaut" auf den Markt kommt, einen für manche Zwecke sehr brauchbaren Leim her.

Fußhäutel, die Hautstücke von den untersten Teilen der Rinderfüße geben einen vorzüglichen Leim.

Peitschenleder, Abfall aus den Peitschenfabriken, verhält sich wie mit Alaun und Kochsalz gegerbtes, weißgares Rindsleder.

Tornisterleder, sowie Pelzabfälle bedürfen als weißgares Material ebenfalls der Entgerbung.

Webervögel, die abgenutzten Scharniere der Webstühle sind aus mit Kalk behandelter Büffelhaut hergestellt und bedürfen ebenfalls der Vorbehandlung. Diese letztgenannten Rohstoffe liefern einen vorzüglichen Leim.

Surronen, die ungeäscherten, ungegerbten Häute verschiedener exotischer Wildtiere, die zur Umhüllung mancher überseeischer Waren dienen, sind ebenfalls ein in der Leimfabrikation geschätzter Rohstoff.

Stollmehl, ein Abfallprodukt der Handschuhmacherei, das der Vorbehandlung bedarf, liefert geringwertigen Leim.

Ueber die Ergiebigkeit einiger dieser Rohstoffe werden folgende Angaben gemacht: Man vermag aus den Fußhäuten junger Horntiere bis zu 60 %, aus den Surronen 45 bis 55 %, aus Gerbereiabfällen ca. 45 %, aus den Bauchfellen, Sehnen, Flechsen, Schwänzen der Rinder und den Abfällen, die beim Abfleischen der Häute erhalten werden, 30 bis 35 %, aus Handschuhleder, enthaartem Kaninchen-, Hunde- und Kazenfell, Ohren der Horntiere, Schafsfüßen ca. 40 %, aus den Sehnen und Flechsen der Pferde 15 bis 18 Prozent Leim zu gewinnen. Das sind aber, wie ersichtlich, recht unbestimmte, lückenhafte und auch wohl nicht sehr zuverlässige Zahlenangaben.

Bezüglich der Anforderungen, die man an die äußere Beschaffenheit der Rohstoffe stellt, finden sich in der Literatur folgende Angaben: Trockengesalzener Rohstoff soll an Feuchtigkeit, Fremdstoffen (Schmutz) und Salz höchstens 10 % enthalten. Grüngesalzener, also frischer, ungetrockneter Rohstoff soll nicht klebrig sein. Der Gehalt an Feuchtigkeit, Fremdstoffen und Salz darf höchstens 40 % betragen. Trockengekalkter Rohstoff darf keine schleimigen Anteile aufweisen, sein Gehalt an Kalk und Fremdstoffen (Sand, Schmutz) soll 5 % nicht übersteigen. Grüngekalkter Rohstoff soll glatt und weich und nicht zu stark gekalkt sein, etwa vorhandene Haare müssen sich leicht beseitigen lassen.

Im allgemeinen sei noch bemerkt, daß die Haut älterer

Tiere zwar einen geringeren Prozentsatz an Leim, aber einen solchen von größerer Gallertfestigkeit liefert, als die jüngerer Tiere, die zwar ergiebiger ist, aber einen chondrinhaltigen Leim liefert, der eine geringe Gallertfestigkeit und Klebkraft besitzt.

2. Die Knochen und Knorpel. Die Rindsknochen, die in erster Linie in Betracht kommen, enthalten im getrockneten, entfetteten und gereinigten Zustande

an organischen Stoffen	33.00 %
„ dreibasisch phosphorsaurem Kalk	58.00 „
„ phosphorsaurer Magnesia	2.00 „
„ kohlensaurem Kalk	4.50 „
„ kohlensaurem Natron und Chlornatrium	2.00 „
„ anderen Bestandteilen	0.50 „
	100.00 %

Nach Marchand besitzen entfettete Knochen durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Organische Substanz (Knorpel oder Osseïn)	
in Salzsäure unlöslich	27.23 %
in Salzsäure löslich	5.02 „
Blutgefäße, Gewebe usw.	1.01 „
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk	52.26 „
Fluorkalzium	1.00 „
Kohlensaurer Kalk	10.21 „
Phosphorsaure Magnesia	1.05 „
Natriumsalze	1.17 „
Andere Mineralsalze (Eisen, Manganoxyd usw.)	1.05 „
	100.00 %

Die Zusammensetzung des Knochenmaterials, wie es durchschnittlich in den Leimfabriken zur Verarbeitung kommt, ist die folgende:

Gehalt an Wasser	12 %
„ „ Kollagen	28 „
„ „ dreibasisch phosphorsaurem Kalk	43 „
„ „ kohlensaurem Kalk	3 „
„ „ Fremdenstoffen Hornsubstanz	
„ „ Fett	9 „
„ „ Fleisch, Knochengrieß (Lumpen, Erde usw.)	5 „
	100 %

Die weicheren Kopf-, Schulter-, Brust-, Rippen- und Fußknochen, vor allem die Stirnzapfen der horntragenden Tiere sind reicher an leimgebendem Gewebe, als die härteren Knochen des Ober- und Unterschenkels, die stärke-

ren Wirbel- und die Beckenknochen, deren Aufschließung schwieriger ist. Auch hier gibt es zahlreiche Handelssorten, sodaß beim Einkauf dieser Rohstoffe große Erfahrung vonnöten und Vorsicht geboten ist. Man unterscheidet im Handel:

Stadtknochen aus Groß- und Mittelstädten, die durchschnittlich ziemlich naß und mit Abfallstoffen vielerlei Art (Kehricht, Gemüseabfall, Glasscherben, Lumpen, Eisen usw.) gemengt sind. Man rechnet im allgemeinen auf 50 bis 60 % Verlust, nämlich 20 bis 25 % Wassergehalt, 25 bis 30 % Gehalt an Abfallstoffen und 8 bis 9 % Fett. Da sie zumeist von frischer Beschaffenheit und fettreich sind, werden sie gerne gekauft.

Provinzknochen aus Kleinstädten und ländlichen Orten, die höher im Preise stehen, als die Stadtknochen, da ihr Gehalt an Wasser und Fremdstoffen geringer ist.

Frische Fleischhauerknochen aus Fleisch- und Wurstfabriken, die viel Wasser, aber auch viel Fett enthalten. Bei ihrem Bezug muß man sie darauf hin prüfen, ob sie bereits einer Abkochung unterworfen worden sind; wenn dem so ist, besitzen sie nur noch geringen Wert.

Schinderknochen aus den Abdeckereien, die häufig stark verunreinigt sind.

Erdknochen, die lange Zeit in der Erde gelegen haben, die meistens, aber nicht immer, arm an Kollagen und Fett sind.

Ueberseeische Knochen. Besonders geschätzt sind die ostindischen Knochen wegen ihrer sauberen und trokkenen Beschaffenheit; sie kommen in zerkleinertem Zustande in den Handel, sind fettfrei und liefern vorzügliche Gelatine und besten Leim. Weit weniger geschätzt sind die aus Südamerika importierten Knochen (consumus und campos), die nicht selten in betrügerischer Weise ausgekocht sind

Hornschläuche, d. s. die Stirnzapfen der Horntiere, die sehr fettarm, aber kollagenreich sind. Die Stirnzapfen der Ziegen und Schafe sind weniger wertvoll, als die der andern Horntiere.

Schaffüße (Ziegenfüße) enthalten viel Fett und lassen sich mit Vorteil auf Gelatine verarbeiten. Hasenpfoten sind minderwertig.

Drechslereiabfälle (Knochenbrillen, Hirschhorn) bilden ebenfalls einen vorzüglichen Rohstoff für die Gelatinefabrikation, da sie sehr rein sind und eine ausgiebige Bleichung erfahren haben.

Man pflegt das buntscheckige Knochenmaterial nach folgendem Schema zu sortieren:

a) Knochen von jüngeren Tieren, Schafen, Kälbern, Zie-

gen, Hunden, Katzen nebst den leichteren Rindsknochen (Schädelknochen, Schulterblätter, Schwanzwirbel usw.), sie lassen sich wesentlich leichter aufschließen, als die Knochen älterer Tiere.

b) Fußknochen der Rinder, Ziegen, Schafe; sie geben eine vorzügliche Gelatine.

c) Drechslereiabfälle.

d) Hornschläuche.

e) Größere Rinds-, Pferde- usw. Knochen, die eine längere Aufschließungsarbeit erfordern. Unter Umständen setzt man ihnen hartknochige Drechslereiabfälle (Knochenbrillen) zu.

f) Knochen, die sich lohnender als zur Leimgewinnung verwerten lassen, wie z. B. starke Schenkelknochen zur Herstellung von Klaviertasten, Zahnbürsten usw.

g) Hörner und Klauen, die sich nicht in der Leimfabrikation verwenden lassen.

3. Fischabfälle. Dieser Rohstoff, die Schuppen, Gräten, Haut, der Speck und die Knochen der Wale usw., kommt nur für manche Küstengegenden in Betracht, wo an unverwertbaren Fischen Ueberfluß ist und spielt in der Leimfabrikation eine untergeordnete Rolle. Ueber die Zusammensetzung der leimgebenden Anteile, sowie über den Gehalt dieses Rohstoffes an Chondrin scheint Näheres nicht bekannt zu sein. Der Gebrauchswert des aus Fischabfällen hergestellten Leimes findet sehr verschiedene Beurteilung, vermutlich weil das Fabrikat von sehr ungleicher Beschaffenheit ist.

4. Tierkadaver. Bei der Verarbeitung der tierischen Kadaver auf Fleischmehl, Fett und Leim gewinnt man den letzteren gleichsam als Nebenprodukt, sofern man nicht vorzieht, ihn mit dem Fleische und den Knochen in Fleischmehl überzuführen. Der gewonnene Leim ist minderwertig und wird nicht in Tafel-, sondern in Gallertform auf den Markt gebracht. Wie bei den Fischabfällen, so kann auch hier naturgemäß von einer auswählenden Behandlung des Rohstoffes keine Rede sein. Man muß die Abfälle und Kadaver verarbeiten, wie sie gerade zur Hand sind, und erhält deswegen, besonders aber auch infolge der die Beschaffenheit des Leims schädigenden Arbeitsweise ein stark verunreinigtes und zersetztes Erzeugnis.

5. Lederabfälle (gegerbte Haut). Man hat hier zu unterscheiden zwischen lohgarem, sämischgarem und mineralgarem Leder, die sämtlich zur Entgerbung einer mehr oder minder umständlichen Vorbehandlung unterzogen werden müssen. Bei der Sortierung hat man alte, abgenützte Lederabfälle (altes Schuhwerk, Riemen, Pferdegeschirr usw.) von denen aus den Leder verarbeitenden

Werkstätten und Industrien getrennt zu halten. Eine weitere Sortierung macht die verschiedene Gerbungsart nötig, da das lohgare Leder zu seiner Entgerbung eine andere Vorbehandlung erfahren muß, als das mineralgare, mit Chromsalzen gegerbte. Hinsichtlich seines Gebrauchswertes kann der aus entgerbtem Leder gewonnene Leim sich mit dem aus Haut erzeugten nicht messen, weswegen auch das Leder als Rohstoff für die Leimfabrikation nur eine untergeordnete Rolle spielt. Man sollte daher die Bezeichnung Lederleim ausmerzen und statt dessen den Ausdruck Hautleim gebrauchen.

B. Die Vorbehandlung der Rohstoffe.

1. Die Vorbehandlung der tierischen Haut.

Die aus den Gerbereien bezogenen bezw. von Sammlern oder Händlern zugebrachten Hautabfälle — bei frischer, nasser Ware bringt man 50 %, bei nur feuchter entsprechend weniger vom ermittelten Gewicht in Abzug — sind entweder geäschert (gekalkt) — in diesem Falle ist, wie schon oben (S. 20) bemerkt, darauf zu achten, daß ungenügend oder fehlerhaft geäscherte Abfälle ausgeschieden werden — oder ungeäschert, d. h. zwar auch gekalkt, aber nur zur Konservierung, nicht zur Reinigung, Zersetzung der Eiweißstoffe usw. Im letzteren Falle hat der Leimfabrikant die Aescherung vorzunehmen. Zu deren Ausführung stellt man zunächst unter möglichst behindertem Luftzutritt zur Fernhaltung der Kohlensäure, eine dünne, aus etwa 5 Tl. Aetzkalk und 100 Tl. Wasser bestehende Kalkmilch her und gießt von dieser soviel über die in asphaltierten Zementbehältern (Aeschergruben) befindlichen Abfälle, daß sie von der Kalkmilch bedeckt sind. Auf 100 Tl. Abfälle rechnet man etwa 100 Tl. Kalkmilch. Die Dauer der Kalkbehandlung richtet sich nach der Art des Rohstoffes; Kalbshäute äschert man 15 bis 20, Schafshäute 20 bis 30, schwere Rindshäute 30 bis 40 Tage. Da bei ungenügender Kalkeinwirkung leicht Fäulnisvorgänge auftreten, so wird die Kalkmilch öfter erneuert, zumal das Kalkhydrat ja durch die Kohlensäure der Luft allmählich in unwirksamen kohlensauren Kalk übergeführt wird. Es ist daher zweckmäßig, die Aschenbehälter gut bedeckt zu halten. Man pflegt die Abfällle wiederholt in andere Behälter überzuführen „umzusetzen“ und mit frischer Kalkmilch zu übergießen.

Man hat auch sogenannte **Einkalktrommeln** konstruiert, deren Zweck eine möglichst gleichmäßige Mischung der Abfälle mit der Kalkmilch ist.

Der Rohstoff wird nach genügender Einwirkung des Kalkes, durch die das Fett verseift, Eiweißanteile gelöst, Fäulnisstoffe beseitigt und Fäulniserreger vernichtet werden sollen, in nudelförmige Streifen zerschnitten oder mittels des „Reißwolfes" zerrissen, sofern dies nicht bereits vor der Kalkung erfolgt war. Da nämlich die Hautabfälle, wie sie den Leimfabriken zugeführt werden, häufig größere Klumpen zusammengeklebten Gutes enthalten und da ferner bei längerem Einweichen der Abfälle leicht eine schädliche Gärung eintritt, so ist eine Zerkleinerung des Lederleimes sehr zweckmäßig, zumal die Einwirkung des Kalkes dadurch sehr gefördert wird.

Die aus Kreisägeblättern zusammengesetzte Sägetrommel die durch eine Riemenscheibe mit hoher Tourenzahl angetrieben wird, ist zu etwa einem Viertel ihres Umfanges von einem Mantel, dem sog. Maul umgeben. Das durch einen Trichter zugeführte Leimleder wird durch eine Walze in eine Mulde befördert, hier von der durch den Hebel gegen die Mulde gedrückten Riffelwalze erfaßt und durch den zwischen Mulde und Riffelwalze befindlichen, nach der Sägetrommel hin sich verengenden Spaltraum gegen letztere gepreßt. Das Maul ist in seiner inneren Fläche mit Zähnen und einer Vertiefung versehen, die in den Gußstahlblock eingehobelt sind; ferner ist noch ein mit Zähnen ausgerüstetes verstellbares Einsatzstück an ihm angebracht. Durch Schrauben und Handrad kann man die Sägetrommel und mittels einer Druckschraube das um eine Achse drehbare Maul verstellen, sodaß sich der als zweckdienlich ermittelte Abstand zwischen Sägetrommel und Maul trotz der unvermeidlichen Abnutzung der Teile innehalten läßt. Durch Handrad kann die Belastung des Hebels verändert werden. Die bewegliche Lagerung der Riffelwalze ermöglicht, Leimleder beliebiger Größe zu verarbeiten. Die rauhgedrehte Zuführungswalze verhütet durch das Andrücken des Gutes gegen die Riffelwalze Anstauungen im Muldeneingang.

An die Kalkung bezw. Zerkleinerung schließt sich ein ausgiebiges Waschen. Hat man einen fließenden Wasserlauf zur Verfügung, so kann man zunächst den in Körbe gefüllten, gekalkten Rohstoff dessen Einwirkung aussetzen und ihn hierauf durch gründliches Waschen in der Waschtrommel von den durch den Kalk in lösliche Form gebrachten Anteilen (Fleisch, Blut, Fett) befreien. Man hat für diesen Zweck Waschfässer, wie solche in den Gerbereien in Gebrauch sind, die vom fließenden Wasser gedreht wer-

den, benutzt, aber meistens bedient man sich des „Waschholländers“, wie er in den Papierfabriken in Verwendung steht. Der Wasserbehälter ist entweder aus Holz oder aus Eisen und mit Siebboden, Armaturen zum Ablassen des Schmutzwassers und einer Vorrichtung zur bequemen Reinigung sämtlicher Teile des Apparates ausgerüstet. Eine andere Waschvorrichtung findet besonders bei der Reinigung des unzerkleinerten Rohstoffes Anwendung und besteht aus halbrunden Trögen, in denen eine gelagerte, mit hölzernen Armen ausgerüstete Welle rotiert. Endlich sei noch eine „Serien-Waschmaschine“ erwähnt, die zur Verhütung des Verlustes an feineren Anteilen des Rohstoffes aus Tauchtrommeln besteht und infolge der systematischen Batterie-Anordnung eine ausgiebige Ausnützung des manchmal ja nicht in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehenden Waschwassers ermöglicht. Die gründliche Kalkung und Auswaschung des als „Leimleder“ „Leimgut“ oder „Rohleim“ bezeichneten Rohstoffes ist von größter Bedeutung, da schon eine geringe Menge nicht beseitigter, verunreinigender Anteile eine erhebliche Schädigung des ersottenen Leimes — von Gelatine gar nicht zu reden — verursachen kann. Vorschriftsmäßig gereinigtes Leimleder muß auf der frischen Schnittfläche ein homogenes, bläuliches, glasiges Aussehen besitzen, keinen Kern und keine blutigen Stellen zeigen.

Die auf dem Gebiete der Leimindustrie eine führende Stellung einnehmende Akt.-Ges. für Chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel hat sich ein Verfahren zur Entfettung der Rohhaut-Abfälle durch Extraktion mittels Benzin oder eines anderen Fettlösungsmittels im Vakuum patentieren lassen. (D.R.P. 301694). Die Abfälle werden zunächst vollständig getrocknet, dann mit Benzin etc. bei niedriger Temperatur extrahiert und hierauf in bekannter Weise gewaschen.

A. A. Chardin (Franz. Pat. 456625) behandelt die Haut nach dem Waschen 10 bis 12 Stunden mit Wasserstoffsuperoxyd (Chemiker-Ztg., Repert. 1914, 109).

Das gewaschene Leimleder wird einer starken Pressung unterworfen, um den größeren Teil des in seinen Poren befindlichen Wassers zu beseitigen. Eine für diesen Zweck konstruierte, praktische „Leimlederpresse“ für kontinuierlichen Betrieb besteht aus einem mit perforiertem Einsatze versehenen Preßzylinder, in dem sich ein Preßkolben bewegt, der das Leimleder vor sich her drückt und es infolge der Verengung des Preßzylinders gründlich auspreßt. An die Auspressung, die auch wohl mittels Zentrifugen erfolgt, schließt sich die Trocknung des Leimleders, die meistens auf luftigen Trockenböden erfolgt und durch öfteres Umwenden des Gutes gefördert wird. Das völlig trockene

Leimleder kann man als Dauerware behandeln, also beliebig lange aufbewahren.

Nun ist es aber zur Sommerszeit häufig kaum möglich, die bei günstigen Gelegenheitskäufen in größeren Mengen zugeführte Rohware sofort zu verarbeiten, und andererseits hat man während der kalten Jahreszeit mit dem Mißstande sehr verlangsamter Trocknung zu rechnen. In diesen Fällen empfiehlt es sich, die Fäulniserreger durch Einwirkung eines Desinfektionsmittels zu vernichten. Als solches kommen wohl in erster Linie Phenol (Karbolsäure) und Fluornatrium oder Kieselfluorwasserstoffsäure, nicht aber Formaldehyd (Formalin) in Betracht. Man bringt zu diesem Zwecke das Leimleder in geeignete Behälter, z. B. gemauerte Gruben, und übergießt es jedesmal nach dem Eintragen einer Portion mit Karbolwasser (1prozentig). Bei den heutigen Chemikalienpreisen ist es vielleicht zweckmäßiger, die Desinfektion mit Kochsalzlauge vorzunehmen. In jedem Falle kann man diese Desinfektionslösungen, wenn man sie durch Zusatz einer geringen Menge des betr. Antiseptikums verstärkt, wiederholt benützen, also wesentlich an letzterem sparen. Die Chemische Gesellschaft Rhenania (Chem. Techn. Uebers. 1919, 204) hat sich die Sterilisierung des Leimgutes mit Natriumhypochloritlösung, die im Liter 3 g aktives Chlor enthält, patentamtlich schützen lassen (D.R.P. 313141, Zusatz zu 312614). In wie weit ein solches Verfahren patentierbar ist, läßt sich nicht ohne Weiteres erraten. Bezüglich der Benutzung des Formaldehyds als Konservierungsmittel hat der Verein Deutscher Lederleimfabrikanten (Zeitschr. f. angew. Chem. 1916, III. 348) vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß das Kollagen durch Formaldehyd in den unlöslichen, bezw. in Glutin nicht mehr überführbaren Zustand versetzt wird, sodaß also die mit diesem Antiseptikum behandelte Haut für den Leimfabrikanten wertlos, weil „unversiedbar" wird. Auf einen Entleerungsschacht zur bequemen Ueberführung des Leimgutes aus dem Weichbehälter auf die Schwemmrinne von Th. Steen konstruiert (D.R.P. 311024 und 315327) sei hier nur hingewiesen. O. Röhm (D.R.P. 303184) behandelt das Leimleder mit eiweißspaltenden Enzymen und setzt der enzymatischen Lösung zur Neutralisierung des Kalkes Säure oder Ammonsalz zu.

2. Die Vorbehandlung der Knochen.

Die Vorbehandlung des Knochengutes gliedert sich in die Arbeiten des Sortierens, des Zerkleinerns, des Ent-

fettens, der „Polierung“, der Waschung und der Bleichung. Daran schließt sich ev. die Mazeration (Entmineralisierung) der Knochen.

a) Das Sortieren. Die Sortierung und Ausscheidung der Fremdstoffe erfolgt zweckmäßigerweise unter Verwendung von Aufbereitungsmaschinen. Die Knochen werden auf ein Schüttelwerk, eine schwingende Rinne, geworfen, dann läßt man sie zur Beseitigung beigemengter Eisenteile das Wirkungsfeld eines kräftigen Elektromagneten passieren. Der Magnet besitzt eine große Oberfläche und muß so

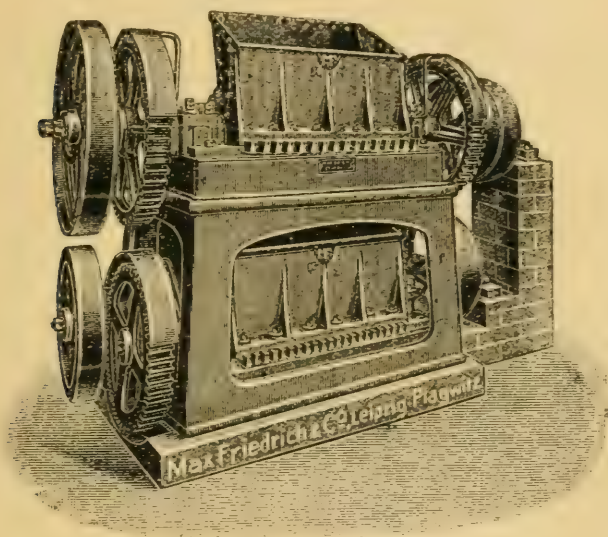


Fig. 1a.

kräftig sein, daß selbst größere oder durch Schmutz isolierte Eisenteile festgehalten werden. Ein handlich angebrachter Ausschalter ermöglicht die Abnahme des anhaftenden Eisens. Die Knochen gelangen dann auf ein Band von etwa 1 m Breite und 5 m Länge, dessen langsame Fortbewegung die Sortierung von Hand gestattet, sodaß einerseits die Ausscheidung der mannigfaltigen Fremdstoffe, andrerseits die Trennung der Sorten durchgeführt werden kann.

b) Das Zerkleinern. Früher benutzte man für diesen Zweck vorwiegend Stampfwerke, die ein ziemlich gleichmäßig zerkleinertes Schrot liefern, sodaß man es in

der Hand hat, entweder das ganze Gut oder nur das Knochengries auf Leim und die Knochenkörner auf Spodium (Knochenkohle) zu verarbeiten. An die Stelle dieser Stampfwerke sind aber seit geraumer Zeit die als „Knochenbrecher" bezeichneten Maschinen getreten, deren man eine Reihe mit verschiedener Anordnung der zerkleinernden Vorrichtungen konstruiert hat. Zu empfehlen sind solche Maschinen, die mit spiralförmig angeordnete Messer tragenden Walzenpaaren und mit stehenden, Messer tragenden Eisenplatten ausgerüstet

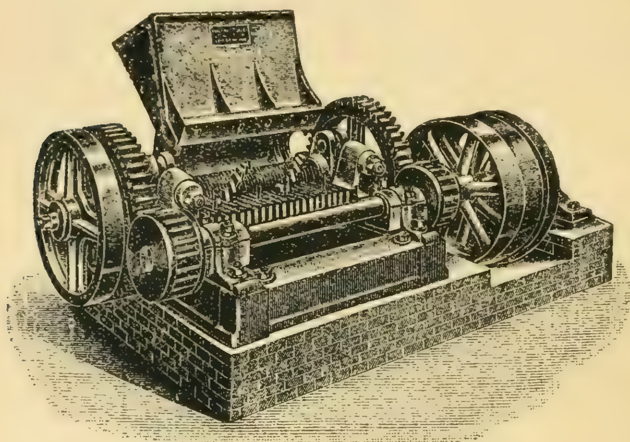


Fig. 1b.

sind. Die spiralförmige Anordnung soll verhüten, daß zeitweise eine zu große Kraftbeanspruchung stattfindet, denn die Messer treten nicht gleichzeitig, sondern nach einander in Wirksamkeit. Figur 1a und b veranschaulichen einen solchen Knochenbrecher. Fig. 1b zeigt den Einwurftrichter aufgekippt, wie dies zur Auswechslung der Messer erforderlich ist.

Da man im Laufe der Zeit die Erfahrung gemacht hat, daß bei einmaliger Zerkleinerung der Knochen ein Gut gewonnen wird, dessen ungleiche Teilgröße die weitere Behandlung (Waschung, Mazeration, Entfettung, Bleichung und Extraktion) erschwert, hat man sog. „Doppelbrecher" konstruiert, die eine Wiederholung des Zerkleinerungsvorganges überflüssig machen. Ein solcher Doppelbrecher besteht aus zwei über einander angeordneten Brechvorrichtungen. Die obere Walze faßt und zerbricht auch große Schenkelknochen und

Schädel, sodaß man der Arbeit vorherigen Zerhackens dieser Stücke überhoben ist. Der Doppelbrecher ist mit doppeltem Zahnradvorgelege, das mit Winkelverzahnung ausgerüstet ist, versehen, sowie mit einer halbautomatischen Auskuppelung. Die aus geschmiedetem Stahl hergestellten Messer lassen sich bequem auswechseln. Die Stundenleistung beträgt 2000 bis 2800 kg, der Kraftverbrauch 6 PS, die minutliche Umdrehungszahl 170. Der Abfall an Gries und Mehl ist gering.

Ferner sei eine von J. Jversen konstruierte Zerkleinerungsvorrichtung für Knochen mit eingesetztem Hobelmesser (D. R. P. 325030) kurz geschildert. Der Lagerbock ist mit einem angegossenen Aufnahmetrichter für das zu verkleinernde Gut und mit Augenlagern für eine Kurbelwelle, sowie für einen Bolzen, der beiden Arme eines Schlittens versehen, in dem das oder die Messer befestigt sind. Der Kurbelzapfen trägt eine Rolle, die in eine Schleife paßt, die durch einen Rastbolzen in leicht lösbarer Weise mit dem Schlitten verbunden ist. Wird die Kurbelwelle gedreht, so erhält der Schlitten eine schaukelnd hin- und hergehende Bewegung, wobei die im Trichter befindlichen Knochen, die durch einen Stempel gegen den Schlitten gedrückt werden, von dessen Messer abgehobelt werden. Soll der Trichter und der Schlitten gereinigt werden, so löst man die Verbindung zwischen letzterem und der Schleife durch Herausziehen des Bolzen und legt durch Hochschwenken des Schlittens alle zu reinigenden Stellen frei. Der Schlittenarm ist noch mit einem scherenartig ausgebildeten Knochenbrecher m versehen.

c) Die Entfettung. In früherer Zeit entzog man den Knochen das Fett durch einfaches Auskochen, später durch Dämpfen, erst in offenen Behältern, dann in doppelwandigen mit Dampf geheizten, schließlich in geschlossenen. Heutzutage werden die zerkleinerten Knochen zu ihrer Entfettung meistens mit einer fettlösenden Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur behandelt. Als solche Flüssigkeiten stehen Benzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff („Tetra"), Trichloräthylen („Tri"), Dekalin usw. zur Verfügung. Man hat zahlreiche Entfettungsapparate konstruiert, von denen hier die gebräuchlichsten in Wort und Bild vorgeführt seien.

Die Apparatur der Merzschen Entfettungsvorrichtung besteht aus zwei Teilen, dem Extraktor, der mit dem Fettsammler vereinigt ist, und dem Kondensator, an den sich unmittelbar der das Fettlösungsmittel enthaltende Behälter anschließt. Extraktor und Fettsammler, wie auch Kondensator und Fettlösungsmittelbehälter bilden also je ein geteiltes Gefäß. Der Extraktor wird durch ein Mannloch mit dem Knochenschrot be-

schickt, dann läßt man aus dem Behälter so viel Lösungsmittel einfließen, daß es die Höhe des Hebers erreicht und selbsttätig in den Fettsammler strömt. Durch Erhitzung mittels der Dampfschlange . destilliert man das Lösungsmittel ab, dessen Dämpfe aufwärts steigen, das Knochengut erwärmen und durch eine unter der Decke des Extraktors angebrachten Kühlschlange kondensiert werden. Das erwärmte Lösungsmittel fällt auf das Knochenschrot und tritt, wenn die erforderliche Höhe erreicht ist, wieder in den Fettsammler über. Dieses automatische Wechselspiel läßt man so lange sich fortsetzen, bis eine Probe des Lösungsmittels sich als fettfrei erweist. Die Kühlschlange im Extraktor wird dann außer Tätigkeit gesetzt, infolge dessen die Dämpfe des Lösungsmittels nun zum Kondensator emporsteigen und als Flüssigkeit in den Behälter gelangen. Aus dem Knochenschrot und dem Destillationsrückstande treibt man die letzten Anteile des Lösungsmittels durch direkte Zufuhr von Wasserdampf aus. Regelt man den Ablauf des Fettlösungsmittels derart, daß der Flüssigkeitsstand desselben auf gleicher Höhe erhalten wird, so kann man den Entfettungsvorgang ununterbrochen sich abspielen lassen.

Einen anderen vielbenutzten Extraktionsapparat der Firma Wegelin & Hübner in Halle a. S. veranschaulicht Fig. 2a und 2b. A ist der mit Siebböden und mit den Füllungs- und Entleerungsmannlöchern b und a versehene Extraktor, B der Kondensator, C der Destillator (Destillierkessel), R der Lösungsmittelbehälter, W der Wasserabscheider, H ein hydraulischer Verschluß. Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: Man füllt den Extraktor mit dem Knochenschrot, das zwischen mit Filtertuch belegten Doppelsiebböden zu liegen kommt. Bevor der eigentliche Entfettungsvorgang eingeleitet wird, muß der Kondensator B bis zum Ueberlaufstutzen, und der hydraulische Verschluß H bis zu dem in gleicher Höhe mit der Mitte des Schauglases sitzenden Niveauhahn durch den mit einem eisernen Stöpsel verschlossenen Trichter mit kaltem Wasser gefüllt werden. Ferner muß in den Wasserabscheider W durch das oben mit einer Klappe versehene Gasabzugsrohr, das sich über dem Wasserabscheider befindet, Wasser eingegossen werden, bis es aus dem Auslaufe e austritt. Nach Oeffnen des Hahnes c am Destillator C und des über letzterem befindlichen Ventils d läßt man das Fettlösungsmittel in das Mannloch b des Extraktors einfließen und öffnet, sobald es nach Durchdringung des Knochengutes und Passierung des Hahnes c im Standglase z des Destillators sichtbar wird, langsam den das Kondenswasser abführenden Hahn f und das Dampfventil g und sorgt für Wasserumlauf im Kondensator B. Der Dampf des Fettlösungsmittels strömt durch Rohr h und Ventil d in den Kondensator B und gelangt nach

der Verflüssigung und Passierung des Wasserabscheiders W in den Behälter R. Mit der Einfüllung des Fettlösungsmittels in den Extraktor fährt man so lange fort, bis der

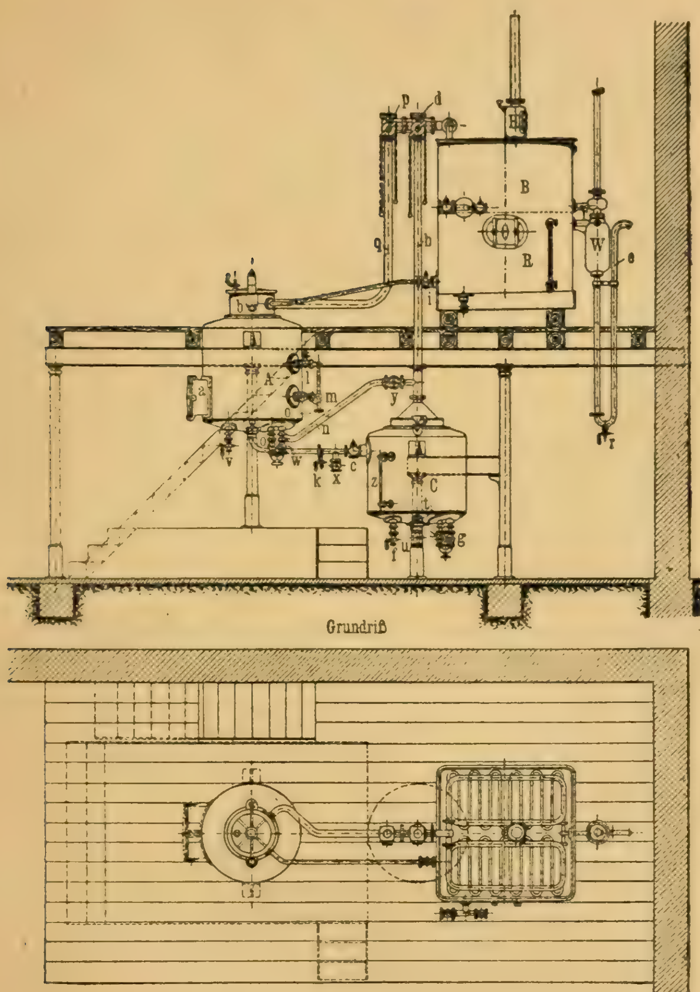


Fig. 2a und Fig. 2b.

Behälter R bis zu dreiviertel seines Fassungsvermögens gefüllt ist, schließt dann das obere Mannloch b und beginnt mit der eigentlichen Extraktion.

Zunächst werden die Ventile p und y geöffnet und Ventil d geschlossen, so daß der Dampf des Fettlösungsmittels aus C in den Extraktor A tritt, dessen Inhalt erwärmend. Der größere Teil des Dampfes wird in A verflüssigt und fließt fettbeladen nach C zurück, während ein kleinerer Teil in den Kondensator und dann nach R gelangt. Ist das Lösungsmittel in C völlig verdampft, so öffnet man Hahn i und läßt soviel Lösungsmittel in den Extraktor ab, daß das Standglas gefüllt ist. Hahn c wird dann so eingestellt, daß nicht mehr Lösungsmittel in den Destillator C gelangen kann als dieser aufzunehmen vermag. Sobald ein Beharrungszustand hinsichtlich des Standes des Lösungsmittels im Behälter R wahrnehmbar ist, wird Hahn i wieder geschlossen und erst dann abermals geöffnet, wenn sich im Extraktor und Destillator Mangel an Lösungsmittel zu erkennen gibt. Die Entfettung ist beendet, wenn eine aus dem Probierhahn k entnommene Probe des Lösungsmittels kein Fett mehr enthält. Zur Verdampfung und Wiedergewinnung des vom entfetteten Knochenschrot zurückgehaltenen Lösungsmittels schließt man die Ventile g d und y, p bleibt geöffnet. Ferner wird Hahn c geschlossen, wenn sich beim Oeffnen des Hahnes k zeigt, daß kein Lösungsmittel mehr aus A nach C läuft. Man läßt dann das im Dampfrohre vor den Ventilen des Extraktors stehende Kondenswasser weitmöglichst ab und öffnet das Ventil w nebst Kondenshahn v. Sobald aus letzterem trockener Dampf entweicht, öffnet man langsam das neben w befindliche Dampfventil o und schließt w so weit, daß nur noch wenig Dampf durch die Heizschlange und den Kondenshahn v geht. Nach einigen Minuten wird auch das Ventil n, wieder nach einigen Minuten m, und endlich auch l langsam geöffnet. Um eine Ansammlung von Kondenswasser zu verhüten, öffnet man Hahn x so weit, daß nur Wasser, kein Dampf, entweicht. Wenn aus dem Probierhahn r nur Kondenswasser, kein Lösungsmittel mehr abgezapft werden kann, ist das Ausdämpfen beendet. Man schließt dann die Dampfventile, öffnet die Mannlöcher des Extraktors und entleert ihn. Gleichzeitig destilliert man das Lösungsmittel aus C ab, anfänglich unter Erwärmung mittels Heizschlange, zum Schluß mittels direkter Dampfzufuhr. Das geschmolzene, vom Lösungsmittel befreite Fett läßt man durch Hahn u abfließen.

Einen dritten Typus der Entfettungsapparatur, von Friedr. Heckmann, zeigt Figur 3. Er besteht aus dem Extraktionsbehälter E, in den das Knochenschrot durch Mannloch b eingefüllt und aus dem es durch Mannloch a nach erfolgter Entfettung entfernt wird. Zur Verteilung des Lösungsmittels sind unter dem oberen und über

dem unteren Mannloch Siebböden angebracht, deren unterer mit Leinwand bespannt ist, um die feinsten Anteile zurückzuhalten. Auf dem untersten Boden liegt eine Heizdampfschlange, mittels deren das im Knochenschrot nach erfolgter Entfettung verbliebene Lösungsmittel verdampft wird. Durch eine vom oberen Boden zur Kühlschlange K führende Rohrleitung gelangt es dann zur Kühlschlange K und zum Sammelgefäß R. Aus letzterem tritt das Lösungsmittel durch eine mit Hahn versehene Leitung i von oben

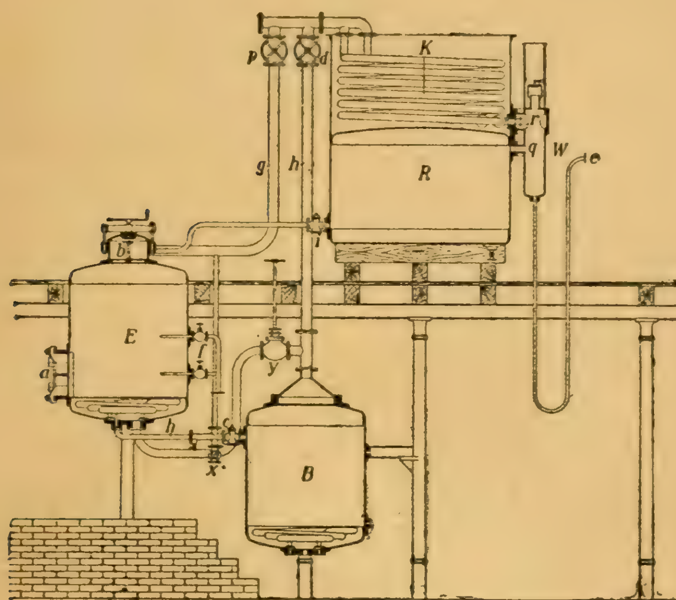


Fig. 3.

in den Extraktionsbehälter, diesen ganz anfüllend, und fließt von unten durch eine außerhalb liegende Leitung erst empor und dann herab in den Destillierkessel B. Infolge hierdurch eintretender Heberwirkung strömt das mit Fett beladene Lösungsmittel plötzlich in den Destillierkessel, worauf sich der Extraktionsbehälter allmählich wieder mit dem aus dem Sammelgefäß R nachfließenden Lösungsmittel füllt. Aus dem Destillierkessel B wird das Lösungsmittel mittels einer Dampfheizschlange verflüchtigt und gelangt nach Verflüssigung im Kühler K wieder in das Sammelgefäß R. Das Fett wird dann abgelassen. Das Sammelgefäß ist mit einer Scheidevorrichtung W und r zur Ab-

führung der Luft und einem Sackrohr e zur Abführung des Wassers versehen. Die Rohrleitungen g und h mit den Ventilen p und d führen die Dämpfe des Lösungsmittels aus dem Extraktor E und dem Kessel B in den Kühler K. Durch y kann der Dampf des Lösungsmittels von B nach E und durch h und c die Fettlösung selbst in den Kessel B geführt werden.

Eine andere Anordnung dieses Heckmann'schen Extraktionsapparates unterscheidet sich dadurch von der vorstehenden, daß der Extraktionsbehälter E in den Destillierkessel B gelegt ist, damit er durch die aus diesem aufsteigenden Dämpfe umspült und erwärmt wird. Der Extraktor trägt unter seinem oberen Deckel eine Kühlschlange, sodaß ein Teil der aufsteigenden Dämpfe sofort verflüssigt wird und über den Rohstoff träufelt. Als Kondensator K ist ein Rohrkühler gewählt, der einem Schlangenkühler wegen seiner größeren Leistungsfähigkeit vorzuziehen ist. Der Sammelbehälter R steht neben dem Kondensator. Der Betrieb gestaltet sich, wie oben angegeben. Der Heckmann'schen Apparatur haftet der Nachteil an, daß ihr Betrieb eine verhältnismäßig große Menge an Lösungsmittel erfordert.

Um die Entfettung des Knochenschrotes ausgiebiger zu gestalten und rascher zu beendigen setzt es C. v. Girsewald (D.R.P. 243243) der Entlüftung durch Druckverminderung aus und bringt es dann unter Druck mit dem Lösungsmittel in Berührung, sodaß sich das zuerst die Poren des Knochenschrotes in dampfförmigem Zustande füllende Lösungsmittel zu einer Flüssigkeit verdichtet. Vermutlich wird man dieser Komplikation des Entfettungsvorganges nicht allzuviel Gegenliebe entgegenbringen, da das einfache Verfahren den unter normalen Verhältnissen zu stellenden Anforderungen genügt. Für eine Gestaltung des Entfettungsvorganges zu einem ununterbrochenen durch Aufstellung einer Batterie von Extraktionsbehältern scheint in der Leimindustrie kein Bedürfnis vorzuliegen.

Die Entfettung der Knochen mittels flüssiger Schwefligsäure nach dem Grillo'schen bezw. Schröder'schen Verfahren, D.R.P. 50360 scheint nur wenig Anwendung in der Leimfabrikation gefunden zu haben, was den nicht Wunder nehmen wird, der die Schwierigkeiten kennt, die das Arbeiten mit flüssiger Schwefligsäure mit sich bringt.

Da das „Osseïn", d. i. der organische leimgebende Anteil der Knochen durch deren bei erhöhter Temperatur (über 100°) unter Anwendung von Lösungsmitteln erfolgende Entfettung eine die „Mazeration", d. h. die Trennung der mineralischen Anteile von den leimgebenden durch Behandlung mit Säure, erschwerende Veränderung erfährt, so hat man in kleineren Betrieben unter Preisgabe eines gewis-

sen Anteils an Fett die zu entfettenden, zerkleinerten, mit Schwefligsäure angesäuerten Knochen, um sie zur Mazeration geeignet zu machen, mit Wasser ausgekocht, wie es ja früher allgemein geschah. E. Bergmann (D.R.P. 156062, 157406, 157407, 161648, 165235) hat nun vorgeschlagen, das Knochenschrot mit einem kalten oder schwach angewärmtem Fettlösungsmittel zu behandeln und durch angesäuertes Wasser oder eine Salzlösung, die eine größere molekulare Anziehungskraft zu den Knochen haben, als das Lösungsmittel, dieses vom Knochenschrot zu trennen. Großen Anklang scheint dieses Verfahren nicht gefunden zu haben, und es ist auch von vornherein nicht wahrscheinlich, daß es gelingt, einfach durch Ausnutzung der verschiedenen molekularen Anziehungskraft eine einigermaßen reinliche Scheidung zwischen dem porösen Knochenschrot und dem Fettlösungsmittel zu erzielen.

Was die Wahl des Fettlösungsmittels betrifft, so hat man zunächst dem Benzin den Vorzug gegeben. P. Seltsam in Forchheim hat schon vor mehr als 40 Jahren die Entfettung des Knochenschrotes mittels Benzin fabrikmässig betrieben. Der im Handel als „Tetra“ bezeichnete Tetrachlorkohlenstoff hat sich trotz seiner Vorzüge, unentzündlich zu sein, einen niedrigen Siedepunkt (76°C) zu besitzen und ein helleres Knochenfett zu liefern, nicht recht einbürgern können, da die Anlage und Betriebskosten doppelt so hoch sind, wie bei der Entfettung mittels Benzin — die Apparatur muß wegen der Bildung von Salzsäure bei der Einwirkung von Wasser auf „Tetra“ bei erhöhter Temperatur verbleit oder verzinnt werden —, und auch die Betriebskosten wegen des höheren Preises des „Tetra“ größer sind oder waren. Trichloräthylen („Tri“) (Siedepunkt 88°C) ist ebenfalls ein vorzügliches Fettlösungsmittel, doch soll es unter bestimmten Bedingungen ebenfalls Salzsäure abspalten, also die nicht verbleiten oder verzinnten Teile der Apparatur angreifen und ferner ist es ebenfalls verhältnismäßig teuer. Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt 46°C) scheint wegen der ihm im technischen Zustande anhaftenden unerwünschten Eigenschaften in der Leimindustrie selten Anwendung gefunden zu haben, und Gleiches gilt wohl vom Benzol.

Das entfettete Knochenschrot soll höchstens noch 0,5 % Fett und 5 % Wasser enthalten, der Verbrauch an Benzin beträgt etwa 0,5 % vom Gewichte der Knochen. Die Ausbeute an Knochenfett bewegt sich innerhalb der Grenzen 5 und 10 %. Wie es vorteilhaft ist, das Knochenschrot in nicht zu feuchtem Zustande zu entfetten, so soll auch das entfettete Gut nicht nur möglichst fettfrei, sondern vor allen Dingen völlig frei von Wasser und von Lösungsmit-

teln sein. Im Allgemeinen ist das auf den Markt kommende Knochenfett eine stark gefärbte, unangenehm auf die Geruchsnerven wirkende schmierige Masse, deren Schmelzpunkt 44 bis 50°C beträgt, und die viel freie Fettsäuren enthält. Für die Zwecke der Seifenfabrikation wird das meistens Kalksalze enthaltende Knochenfett mit Schwefelsäure raffiniert.

Uebrigens hat man neuerdings in Anbetracht der enormen Verteuerung der Fettlösungsmittel vielfach wieder auf die Fettgewinnung durch Dämpfen des Gutes zurückgegriffen und W. Lenz („Seife" 1918, Nr. 15, S. 286) versteigt sich sogar zu der Behauptung, daß die Fettgewinnung mittels des Dämpfverfahrens der durch Extraktion des Gutes mittels flüchtiger Fettlösungsmittel weit vorzuziehen sei. Die drei hochverwertbaren Bestandteile der Knochen, das Fett, der Leim und der phosphorsaure Kalk, müssen — so sagt er — möglichst rein und unter Ausschluß von Chemikalien gewonnen werden. Diese Forderung erfüllt das Dämpfverfahren weit besser, als das Extraktionsverfahren; behandelt man die Knochen mit schwach gespanntem Dampfe in einer Autoklavenbatterie so erhält man, sofern die Knochen einigermaßen frisch zur Verarbeitung kommen, ein schwach gelb gefärbtes Fett von angenehmem Geschmack und Geruch, das sich ohne weiteres für Speisezwecke eignet. Auch der Leim und das Knochenmehl werden in einer Reinheit gewonnen, die ihre Verwertung erleichtert (vergl. S. 72).

Wenn man die z. Zt. allerdings im Vordergrunde stehende wirtschaftliche Seite der Streitfrage außer Acht läßt, so wird man der Lenz'schen Ansicht nicht unbedingt beipflichten können, trat doch s. Zt. das Extraktionsverfahren an die Stelle des alten Dämpfverfahrens, dessen Mängel man dadurch beseitigen wollte. Die Schwierigkeit, das Fett ohne Schädigung des Glutins einigermaßen vollständig aus den Knochen zu gewinnen, und die zweite Schwierigkeit der Trennung des Fettes von der Leimbrühe bleibt in den Lenz'schen Darlegungen ganz unberücksichtigt.

An dieser Stelle mag auch auf ein von B. Lach ausgearbeitetes Verfahren der Gewinnung von Speisefett aus Knochen durch Dämpfarbeit hingewiesen werden. Dieses Verfahren hat aber nur während des Weltkrieges einige Zeit im Gebrauch gestanden, scheint sich also für die anders gearteten Verhältnisse der Nachkriegszeit — von der Vorkriegszeit gar nicht zu reden — schwerlich rentabel gestalten zu lassen, eine Erfahrung, die auch gegen die Lenz'sche Ansicht spricht. („Seife" 1919 Nr. 22/23, S. 212).

d) Das Säubern („Polieren"). Sollte das entfettete

Knochenschrot zu großstückig für die Leimgewinnung sein, so läßt man es noch einen sog. „Nachbrecher" zur weiteren Zerkleinerung passieren und führt es dann mittels einer maschinellen Transportvorrichtung in die **Putztrommel** über, einen in einem staubsammelnden Gehäuse rotierenden, mit Stahldrahtgewebe überzogenen Zylinder, wie er durch Fig. 4 veranschaulicht wird. Der Zweck dieses Verfahrens ist ein doppelter, einmal will man das Knochenschrot vom anhaftenden Knochenmehl befreien und zweitens sucht man unter Umständen möglichst viel „Trommelmehl" („Putzmehl") zu gewinnen, da dieses in aufgeschlossenem Zustande als Düngemittel sehr geschätzt wird. Diese Putztrommeln werden für periodischen und kontinuierlichen Betrieb gebaut.

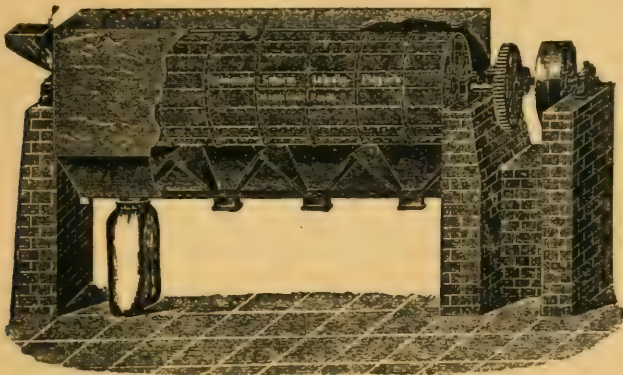


Fig. 4.

Ueber der Trommel ist ein Sammelbehälter angeordnet, der das die Trommel füllende Quantum aufnimmt. Die Entleerung dieses Behälters erfolgt selbsttätig. Die Trommel ist entweder mit einem perforierten Stahlblech-Mantel oder mit einem vierkantigen Stahldrahtgaze-Bezug versehen und in mehrere Abteilungen geteilt. Das Drahtnetz der ersten Abteilung hat eine Maschenweite von drei, das der zweiten von fünf, das der dritten von zehn Millimetern.

Bezüglich der Ausbeute der Rohknochen an Knochenschrot, Knochenfett, Putzmehl und Fremdstoffen werden — abgesehen vom Wassergehalte — folgende Zahlen mitgeteilt:

Knochenschrot	59.5	62.6	50.3	51.6	54.4 %	der Rohknochen
Knochenfett	7.7	8.2	10.3	9.2	9.6 „	„ „
Putzmehl	7.6	13.0	6.9	4.2	10.3 „	„ „
Volle Hufe	2.0	5.4	7.8	—	9.9 „	„ „
Leere Hufe	0.7	2.7	1.2	3.5	4.6 „	„ „
Eisbeine	0.8	0.2	0.19	0.28	0.23 „	„ „
Hörner	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02 „	„ „
Eisen	0.02	0.09	0.08	0.09	0.10 „	„ „

Die Analyse des von der Putztrommel gelieferten Knochenmehls gibt wertvolle Fingerzeige für die Beurteilung der vom Knochenbrecher geleisteten Arbeit einerseits, der Beschaffenheit des zur Verarbeitung gelangten Knochengutes andrerseits. Uebersteigt nämlich der Gehalt des Mehles an Phosphorsäure 12 %, entsprechend einem Betrage von 40 % des trockenen Knochengutes, so hat der Knochenbrecher infolge mangelhafter Regulierung einen zu hohen Prozentsatz an Mehl geliefert. Ueberschreitet andererseits die Menge des von der Putztrommel gelieferten Mehles 10 % vom Gewicht des eingefüllten Knochengutes, ohne daß der Phosphorsäuregehalt des Mehles höher als 12 % ist, so hat man ein mit Fremdstoffen (Staub, Sand, Erde und andern zu Pulver zermahlenen Stoffen) stark verunreinigtes Rohmaterial verarbeitet. Abgesehen von dem Kleingut, das die letzte Abteilung der Putztrommel liefert, soll die Ausbeute an Mehl 7 bis 10 % des Gewichtes des eingefüllten Knochengutes betragen. Das Mehl soll 9 bis 12 % Phosphorsäure und 3 bis 4 % Stickstoff enthalten.

Das Kleingut ist ein Gemisch von Knochen mit Fremdstoffen aller Art, die der Sortierarbeit (vergl. oben) entgangen sind. Die spezifisch leichten Anteile lassen sich mit Hilfe eines Luftstromes von ihm trennen, die spezifisch schweren werden im allgemeinen die Beschaffenheit des ersottenen Leimes kaum schädigen. Ist der Gehalt an Fremdstoffen gar zu hoch, so verwertet man das Kleingut als Düngemittel, das Mehl wird erforderlichen Falles ebenfalls mittels eines Windsichters gereinigt, nachdem es völlig trocken geworden ist.

Was die Frage betrifft, ob man den Polierungsbetrieb periodisch oder kontinuierlich gestalten soll, so ist darauf zu antworten, daß man allerdings im ersteren Falle den Vorteil hat, ein gegebenes Quantum Knochenschrot beliebig lange diesem Reinigungs- und Entstaubungsvorgange, der ja in einer gegenseitigen Reibung der Knochenstücke besteht, aussetzen zu können, daß aber für den Großbetrieb, wo es gilt, beträchtliche Mengen Rohware schnell zu verarbeiten, die kontinuierliche Polierungsarbeit vorzuziehen ist.

e) Die Waschung und Bleichung. Das aus der Poliertrommel kommende Knochengut wird entweder gewaschen und gebleicht, oder, sofern man das in diesem Falle als Osseïn bezeichnete Kollagen gewinnen, also den mineralischen Anteil der Knochen von ihrem organischen trennen will, der „Mazeration“, die weiter unten besprochen werden soll, unterworfen. Die Waschung erfolgt zweckmäßiger Weise in dem durch Fig. 5 veranschaulichten Apparate, dessen Einrichtung — eine zur Hälfte in

einem mit Wasser gefüllten Bassin rotierende Trommel mit siebartig gestalteter Seitenwandung — und Betriebsweise ohne weiteres aus der Zeichnung ersichtlich ist. Die Wasch-

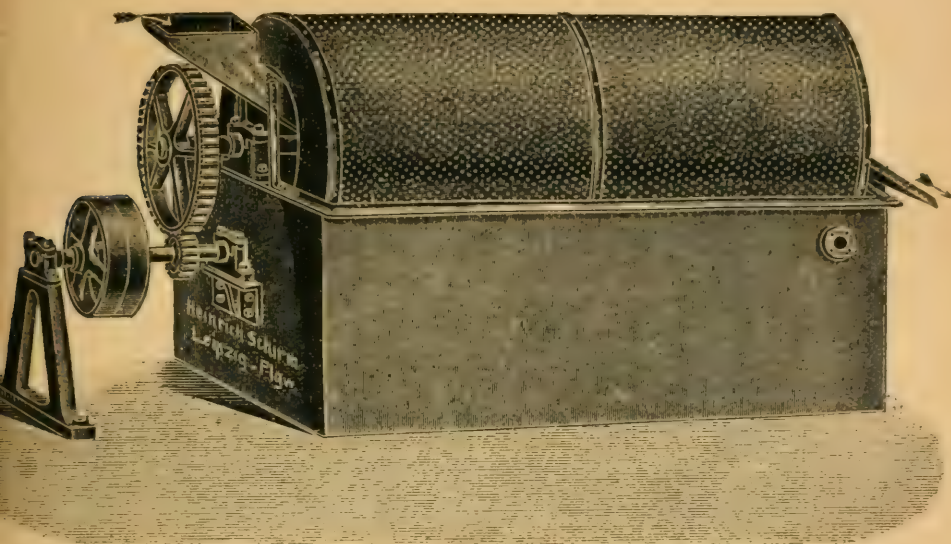


Fig. 5.

maschine ist mit Staurohr, Ueberlauf, einer Brause, um das gewaschene Knochengut beim Verlassen der Trommel nachspülen zu können, und einem Mannloch zur Reinigung des Behälters versehen. Der Betrieb ist kontinuierlich.

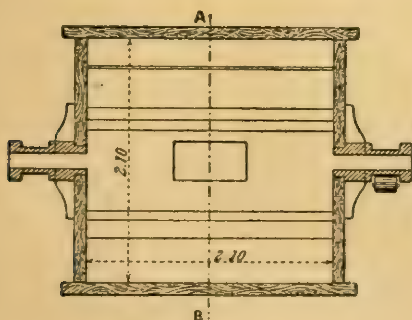


Fig. 6a.

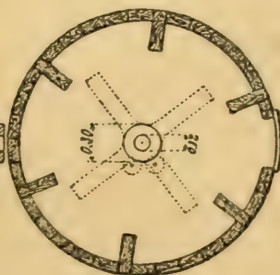


Fig. 6b.

In Frankreich und auch wohl bei uns benutzt man eine hölzerne, sehr geräumige Waschtrommel, (Fig. 6a und b), die nach V. Cambon's Angabe (Fabrikation des Colles ani-

males, Paris VI. e, 1907, H. Dunot & E. Pinat, S. 35) horizontal auf Friktionsrollen gelagert, und durch deren hohle Achse ein Rohr zum Einleiten von Wasser geführt ist. Die zylindrische Wandung ist auf ihrer Innenfläche mit einer Reihe von Vorsprüngen versehen, und ferner sind die Zapfenscheiben im Trommelinnern mit vier starken und stark befestigten Armen ausgerüstet. Das zum Einfüllen des Knochengutes dienende Mannloch wird zu Beginn des Betriebs mit einer unperforierten, im weiteren Verlaufe mit einer perforierten Blechplatte bedeckt. Nachdem man die Trommel bis zur Hälfte ihres Fassungsvermögens mit dem Knochengute beschickt hat, setzt man sie in langsame Drehung (minutlich 5 bis 8 Umläufe) und läßt Wasser zulaufen. Sobald das ablaufende, anfangs trübe und schmutzige Wasser klar geworden ist, unterbricht man den Waschprozeß und führt die Knochen in einen gemauerten, asphaltierten Behälter über, in dem sie der bleichenden Einwirkung einer sehr verdünnten, 0,5 bis 1,0 % SO_2 enthaltenden Schwefligsäurelösung ausgesetzt werden. Nach etwa zweitägiger Bleichdauer wird das Knochenschrot abermals in einer Waschtrommel bis zum Eintritt neutraler Reaktion gespült und kann dann der zur Umwandlung des Kollagens in Glutin und Entleimung dienenden Apparatur zugeführt werden.

Diese ausgiebige Reinigung und Bleichung der Knochen ist für die Erzeugung eines guten Leimfabrikates von ausschlaggebender Bedeutung, denn dem Ziele, einen hellen, durchsichtigen, keine stinkenden Anteile enthaltenden Leim von gutem Klebe- und Gelatinierungsvermögen zu erzeugen, kommt man viel näher, wenn man das zu entleimende Knochenschrot weitgehend reinigt, als wenn man die Leimbrühe einer Reinigung, Klärung und Bleichung unterzieht, da in letzterem Falle die Abscheidung der verunreinigenden Fremdstoffe schwieriger ist, als im ersteren, und überdies wertvolle Eigenschaften des Leims durch die Reinigungs- und Bleichungsoperationen ungünstig beeinflußt werden.

f) Die Mazeration. Wie bereits wiederholt erwähnt, hat es sich zur Erzeugung eines möglichst hellfarbigen Gelatinefabrikates als zweckmäßig erwiesen, durch Einwirkung verdünnter Säure auf das Knochengut die mineralischen Anteile in Lösung zu bringen, sodaß die als „Osseïn“ bezeichnete leimgebende Substanz zurückbleibt. Dieser Vorgang wird in der Technik „Mazeration“ genannt. Will man, was im allgemeinen wohl zweckmäßiger ist, das Knochenschrot vor der Mazeration entfetten, so darf man, wie bereits ebenfalls schon erwähnt, die Entfettung nicht bei erhöhter Temperatur (über 100° C) vornehmen, da sonst

die Mazeration häufig nicht wunschgemäß verläuft. Ueberhaupt erfordert diese Operation große, auf ausgiebiger Erfahrung basierende Umsicht und peinliche Sorgfalt, da sich sonst leicht mancherlei Fehlschläge einstellen, die eine ungünstige Ausbeute und ein mangelhaftes Erzeugnis im Gefolge haben. Harte Rindsknochen einerseits, Hornschläuche und ähnliches Material andererseits soll man für sich verarbeiten, da erstere eine verhältnismäßig lange, letztere eine kurze Mazerationsdauer erfordern.

Man bringt meistens eine schwache Salzsäurelösung von 3 bis 4° Be (= ca. 50 g H Cl im Liter) zur Anwendung, doch muß man, zumal im Sommer, bei deren Einwirkung gewärtig sein, daß durch unerwünschte Erhöhung der Temperatur infolge der Reaktionen $Ca_3 (PO_4)_2 + 2 HCl = 2 Ca HPO_4 + CaCl_2$ und $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 = H_2 O + CO_2$ die Ausbeute an Osseïn verringert wird. Man pflegt daher in gößeren Betrieben durch künstliche Kühlung die Einwirkung der Salzsäure zu mäßigen.

Es empfiehlt sich, die Mazeration kontinuierlich zu gestalten durch Aufstellung einer Batterie von 4 bis 6 größeren, hölzernen Bottichen, die unter einander mittels Bleiröhren verbunden sind, derart, daß bei geeigneter Hahnstellung jeder Mazerationsbehälter der erste bis letzte des Systems sein kann. Natürlich bringt man das Gegenstromprinzip zur Anwendung, so daß also die frische Säure stets auf Knochengut einwirkt, das seine mineralischen Anteile schon fast völlig abgegeben hat, während die bereits fast erschöpfte, mit Kalksalzen angereicherte Säure mit frisch zugeführtem Knochengut in Berührung gebracht wird. Der Zufluß der Säure erfolgt von oben, der Abfluß nach unten Der Zeitpunkt, in dem ein Bottich auszuschalten ist, da sein Inhalt frei von ungelösten mineralischen Anteilen ist, läßt sich durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes der ihm zu- und aus ihm abfließenden Säurelösung ermitteln. Zeigt sich kein Unterschied, so ist der Zeitpunkt da. Man läßt dann die Säurelösung bezw. Salzlauge ablaufen, spült das zurückbleibende Osseïn mit Wasser ab und benutzt dieses säurehaltige Waschwasser zur Herstellung frischer Säurelösung.

Unter den mancherlei Störungen, die bei dieser Mazerationsarbeit leicht auftreten, als da sind Verstopfung, Inkrustierung, Verschlammung durch Bodensatzbildung und dergl., sei besonders folgende hervorgehoben. Wenn frisch eingefülltes, feingebrochenes Knochenschrot mit einer bereits an Phosphat reichen, an Säure armen Auslaugelösung zusammentrifft, so findet zwischen dem gelösten Monokalziumphosphate und dem Trikalziumphosphate, sowie dem Kaliziumkarbonate der Knochen eine Umsetzung unter Bil-

dung von Dikalziumphosphat statt. Dieses gelangt dann zur Ausscheidung, umhüllt das Knochengut und bildet mit ihm größere feste Blöcke, die der Säure den Zutritt zu den Knochen verwehren. Man muß also Vorsorge treffen, daß der Salzsäuregehalt der Lösung niemals eine bestimmte, erfahrungsgemäß festzusetzende Grenze unterschreitet.

Die aus dem im gegebenen Zeitpunkte letzten Mazerationsbottiche der Batterie abfließende saure Salzlauge, die Monokalziumphosphat und Chlorkalzium enthält und durch organische Anteile des Knochengutes verunreinigt ist, läßt man in gemauerte, asphaltierte Gruben oder Holzbehälter ablaufen und sich klären. Dann zieht man die klare Lösung in einen andern, mit Rührwerk versehenen ausgebleiten Bottich ab und fällt unter kräftigem Durchrühren der Lösung durch allmählichen Zusatz von Kalkmilch, die etwa 16 % CaO enthält (= ca. 15° Bé) Dikalziumphosphat aus. Zur Ermittlung des Endpunktes der Reaktion filtriert man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe ab und prüft mittels Molybdänlösung auf Phosphorsäure. Will man ein möglichst hochwertiges Fabrikat erzielen, so hört man mit dem Kalkzusatze bereits auf, wenn die Lösung noch schwach sauer ist, läßt den Niederschlag, das „Präzipitat“ sich zu Boden setzen, zieht die überstehende Lösung ab und fällt aus ihr den Restbetrag an Phosphorsäure vollständig aus. Dieser in relativ geringer Menge erhaltene Niederschlag besteht dann aus einem Gemenge von Di- und Trikalziumphosphat, das in verschiedenartiger Weise Verwertung finden kann.

Den breiartigen Niederschlag von Dikalziumphosphat führt man mittels einer Saug- und Druckpumpe einer mit Auswaschvorrichtung versehenen Filterpresse zu, wäscht zur Fortschaffung der ihm anhaftenden Chlorkalziumlösung zunächst mit Wasser, dann mit Dampf und trocknet die Preßkuchen auf der Dampfdarre oder auf Horden in geheizten Kanälen am zweckmäßigsten bei 60° C. Das Trocknen in rotierenden, direkt mit Feuer beheizten Trommeln ist nicht empfehlenswert. Bei richtiger Trocknungsweise erhält man das Dikalziumphosphat („Präzipitat“) als ein schlohweißes, feines, sich nur wenig zusammenballendes Pulvers, dessen Gehalt an zitratlöslicher Phosphorsäure etwa 35 bis 40 % beträgt.

Wie man sieht, empfiehlt es sich, zu möglichster Ausschaltung, bezw. Verringerung der Pumparbeit die ganze Anlage terrassenförmig aufgebaut zu gestalten, soweit dies unter den in Betracht kommenden Verhältnissen angängig ist.

An Stelle der Salzsäure hat man auch Phosphorsäure und Schwefligsäure zur Mazeration verwandt.

Aus einem Teil der durch Behandlung der Knochen mit Phosphorsäure erhaltenen Lösung von Monokalziumphosphat wird durch Zusatz von Kalkmilch „Präzipitat“ (Dikalziumphosphat) gefällt, aus dem andern Teil gewinnt man durch Zusatz von Schwefelsäure die zur Mazeration neuer Mengen Knochenschrotes dienende Phosphorsäure wieder. Dieses umständliche Verfahren wird das Versuchsstadium wohl kaum überschritten haben oder doch wenigstens nirgendwo dauernd in Anwendung gestanden haben, denn der zunächst in die Augen springende Vorteil der Wiedergewinnung der Phosphorsäure wird durch dem Verfahren anhaftende Mißstände, wie die Umständlichkeit der Regenerierung, die träge Einwirkung der Phosphorsäure auf die Knochen, die Verunreinigung des Präzipitates mit Gips mehr als aufgewogen.

Größeren Erfolg hat man sich von der Benutzung der Schwefligsäure als Aufschließungsmittel versprochen, zumal hierdurch ein von stinkenden und färbenden Anteilen freies Osseïn erhalten wird. Aber auch diesem Verfahren haften Nachteile an, deren Beseitigung auf Schwierigkeiten stößt. Die Einwirkung von Schwefligsäure auf Knochen bei gewöhnlicher Temperatur verläuft nach folgender Gleichung:



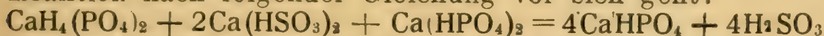
$$Ca_3\ (PO_4) + 4\,H_2SO_3 = CaH_4\ (PO_4)_2 + 2\,Ca\ (HSO_3)_2.$$

Wird dann die von Osseïn abgezogene Lösung erhitzt, so entweicht Schwefligsäure unter Ausfällung von Dikalziumphosphat und Kalziumsulfit gemäß der Gleichung:



$$CaH_4\ (PO_4)_2 + 2\,Ca\ (HSO_3)_2 = 2\,Ca\,HPO_4 + CaSO_3 + 3H_2\,SO_3$$

Man erhält also auf diese Weise nicht nur ein infolge seines Gehaltes an Kalziumsulfit in diesem Zustande kaum verwertbares Präzipitat, sondern muß auch einen großen Teil der Schwefligsäure in Verlust geben. E. Bergmann hat nun vorgeschlagen (D.R.P. 170631), der aus den Knochen erhaltenen Lösung von Monokalziumphosphat und Kalziumsulfit soviel Monokalziumphosphat (Superphosphatlösung zuzusetzen, daß die bei der Erhitzung eintretende Reaktion nach folgender Gleichung vor sich geht:



$$CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(HSO_3)_2 + Ca(HPO_4)_2 = 4CaHPO_4 + 4H_2SO_3$$

Man erhält hierbei ein reines Präzipitat und gewinnt die Schwefligsäure vollständig wieder. Indessen scheint auch dieses Verfahren in den Kreisen der Leimfabrikanten nur wenig Gegenliebe gefunden zu haben.

Zur Vermeidung des Mißstandes einer Krustenbildung auf den Knochen durch Ausscheidung von Kalziumsulfit und zur Verringerung des Verbrauches an Schwefligsäure läßt R. Arens (D.R.P. 144398) letztere unter Druck auf die Knochen einwirken (Chemiker-Ztg. 1903, **27**. 929).

Das entmineralisierte Osseïn muß sehr ausgiebig mit kaltem Wasser gewaschen werden, um es vollständig

von der anhaftenden Säure zu befreien. Will man es auf Gelatine verarbeiten, so bedarf es noch einer weiteren Reinigung und Bleichung. Man setzt es zur Abtrennung der eiweißartigen Anteile einer mehrwöchigen Einwirkung von Kalkmilch oder verdünnter Aetznatronlösung aus und bleicht es mittels Schwefligsäure. Natürlich ist auch nach dem Kalkungsvorgange, sowie nach der Bleichung ein sehr sorgfältiges Auswaschen erforderlich. In dieser Hinsicht wiederholen sich hier die — mutandis mutatis — gleichen Operationen, wie sie bei der Vorbehandlung des Leimleders (vergl. oben) erforderlich sind. H. Bunzel (D.R.P. 267630) Chemiker-Ztg. Repert. 1913 697) hat vorgeschlagen, an die Stelle der langwierigen Kalkung die gleichzeitig bleichend wirkende Behandlung des Osseïns mit Lösungen von Natriumsuperoxyd oder Natriumperborat zu setzen. Indessen wird wohl der hohe Preis dieser Chemikalien ihrer Verwendung in der Leimindustrie hindernd im Wege stehen.

g) Besondere Vorbehandlungsverfahren.

O. Schneider (D.R.P. 167299) (Chem. Industrie 1906, 123) will die zur Aufschließung des leimgebenden Gutes erforderliche Säuremenge um fast die Hälfte vermindern durch dessen Vorbehandlung mit Lösungen Sauerstoff abgebender Salze. Ferner empfiehlt er, (D.R.P. 178770) (Chemiker-Ztg. Repert. 1907 13) die abwechselnde Tränkung des leimgebenden Rohstoffes mit einer Lösung phosphorsaurer Salze und verdünnter Schwefligsäure (0,1 % H_2SO_3), um das Kalziumphosphat in Lösung zu halten und eine starke Schwellung und Bleichung des Osseïns zu erzielen. — Hilbert (Chemiker-Ztg. Repert. 1906, 418) will das Osseïn im Momente des Löslichwerdens bleichen, indem er dem in Mehlform gebrachten Knochengute allmählich unter Umrühren Bleichmittel (Schwefligsäure, Hydrosulfite, Wasserstoffsuperoxyd) zusetzt. — Die Beseitigung der trübe Leimbrühen gebenden Eiweißstoffe sucht Siegfried (D.R.P. 177625) (Chemiker-Ztg. Repert. 1906 418) durch Behandlung der Knochen mit wässerigem Ammoniak zu erreichen. — Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D.R.P. 187261) Chemiker-Ztg. Repert. 1908, 115) empfiehlt die Bleichung der Rohstoffe oder des Leimes mittels des Zinksalzes der Formaldehyd-Sulfoxylsäure. — C. Greiner jr. (D.R.P. 337178, Chemiker-Ztg. 1920, 537) wäscht die gekalkten Rohstoffe in einer luftdicht verschlossenen Trommel gründlich aus und behandelt sie nach erheblicher Verminderung des Luftdruckes mit einem Bleichbade, z. B. Wasserstoffsuperoxyd. Durch die Entwicklung von Sauerstoff steigt dann der Ueberdruck bis auf etwa 3 Atm., infolgedessen die Bleichflüssigkeit schnell den Rohstoff durchdringt und eine überaus kräftige Wirkung äus-

sert. Nach abermaliger Waschung wird wieder Unterdruck in der Trommel hergestellt und dann Kohlensäure eingeleitet zur Ueberführung des Aetzkalkes in unschädlichen, weil unlöslichen kohlensauren Kalk.

E. Bergmann (D.R.P. 345775) unterwirft die Knochen nach Abscheidung der Mineralsubstanz einer Behandlung mit eiweißspaltenden Fermenten, z. B. Pepsin, in saurer Lösung; dadurch wird das Eiweiß abgebaut, während das Fett unzersetzt bleibt. (Chem. Zentralblatt 1922, II., 394). Theorie! — Die Elektro-Osmose A.G. (Graf Schwerin Ges.) suspendiert glutingebendes Material in Wasser oder feuchtet es damit an und setzt es zwischen indifferenten Diaphragmen der Einwirkung des elektrischen Stromes aus. Osseïn, das Ausgangsmaterial für Knochengelatine, befreit man von den ihm noch anhaftenden Säure- und Salzanteilen, gekalktes Osseïn von den letzten Spuren des Kalkes mittels dieser Behandlung, ebenso Haut- und Lederabfälle. Nach Angabe der Patentschriften sollen aus einer der gleichen elektrischen Behandlung unterworfenen Leimlösung die anorganischen Ionen auswandern, Eiweißstoffe gefällt und kolloide Säuren (?) beseitigt werden, sodaß der Leim nicht nur säureärmer wird, sondern daß auch die Festigkeit und der Schmelzpunkt der aus ihm hergestellten Gallerte eine Erhöhung erfährt. (D.R.P. 291672, 293188 293762) (Chem. Zentralblatt 1916, II., 622).

Einigen der im Vorstehenden angeführten und anderen hier nicht berücksichtigen Erfindungen haftet das Merkmal des chemischen Dilettantismus an. Die ersteren haben nur Erwähnung gefunden, weil — und das gilt auch von vielen anderen, in diesem Buche mitgeteilten kurzen Auszügen aus den betr. Patentschriften — es nicht ausgeschlossen ist, daß die Kenntnisnahme von solchen nicht realisierbaren, oder der Realisierung nicht werten Erfindungen fruchtbringend wirkt im Sinne der Anregung zu neuen wertvolleren schöpferischen Gedanken.

---

3. Die Vorbehandlung der Fischabfälle.

Die Fischabfälle werden zunächst ausgiebig mit Wasser gewaschen — am einfachsten ist es, sie in Netzen oder Körben der Einwirkung fließenden Wassers auszusetzen

— und dann mit Chlorkalklösung (auf 300 l Wasser 1 kg Chlorkalk) behandelt. Nach deren 5 bis 6 stündiger Einwirkung wäscht man sie abermals, bringt sie hierauf während 10 bis 12 Stunden mit Schwefligsäure in Berührung und unterwirft sie einer dritten Waschung. Sie sind dann zur Entleimung genügend vorbereitet, indessen soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Vorbehandlung durchaus nicht immer in der geschilderten Weise erfolgt. Jede Fabrik hat ihr eigenes Verfahren. So wird z. B. auch folgende Vorbehandlung empfohlen: Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf die Abfälle wird die Haut beseitigt. Nach Auswaschen der Säure verseift man durch Behandlung mit oft zu erneuernder Kalkmilch das Fett und läßt, nachdem der Kalk durch Auswaschen beseitigt ist, eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Kochsalz und Alaun während einiger Tage auf die, eine breiartige Masse darstellenden Abfälle einwirken. Schließlich weicht man nach dem Ablassen dieser Lösung die Fischmasse in einer mit verdünnter Schwefel- und Salpetersäure versetzten Alaunlösung ein. Viel Vertrauen erweckt diese den Stempel des Dilettantismus tragende Vorschrift gerade nicht. E. Knudsen (Engl. Pat. 153526, Chem. Techn. Uebers. 1921, 168) bleicht die Fischabfälle mittels einer Lösung, die man durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefligsäure erhält, und behandelt sie dann mit Kalkwasser. Ev. entmineralisiert man die Abfälle mittels Salzsäurelösung von 6° Be (spez. Gew. 1,043). Berliner (D.R.P. 165235) sucht leimgebende Stoffe durch Waschen mit kaltem Wasser ohne Anwendung der Zentrifuge vom Fettlösungsmittel und Blut zu befreien. (Chem. Industrie 1905, 727).

Da bei ergiebigen Fischzügen häufig große Mengen von Fischabfällen der Entleimung harren, und da diese Abfälle sehr zur Zersetzung neigen, so muß man auf ihre Konservierung Bedacht nehmen. Für diesen Zweck hat sich anscheinend die Karbolsäure noch am besten bewährt, ob zwar ihre Anwendung auch ziemlich kostspielig ist. Das Gleiche gilt hinsichtlich der Kostspieligkeit von der Trocknung der Abfälle, die zunächst ihr Auspressen und dann, wenigstens in der gemäßigten Zone, die Anwendung künstlicher Wärme fordert. Ueberdies sind mit dieser Trocknung die Mißstände verbunden, daß die getrockneten Abfälle erst wieder zum Aufquellen gebracht werden müssen und einen geringwertigen Leim liefern.

Wie bereits oben erwähnt, hat man auch entfetteten Walspeck auf Leim verarbeitet (D.R.P. 131315). Der zerkleinerte Speck soll zunächst durch Pressung, dann mittels des Extraktionsverfahrens entfettet werden. Das hinterbleibende, leimgebende Gewebe soll sich vorzüglich für die

Leimgewinnung eignen. Als vorzüglichen Rohstoff für die Leimgewinnung rühmt man ferner die Schuppen größerer Fische.

4. Die Vorbehandlung der Tierkadaver.

Bei der Tierkörperverwertung durch Dämpfen, mit oder ohne Entfettung durch Extraktion zur Erzeugung von Fleischmehl, beschränkt sich die Vorbehandlung auf die Enthäutung, Zerkleinerung und Beseitgung der Fäkalien, sowie eine gründliche Reinigung des Mastdarmes.

5. Die Vorbehandlung der Lederabfälle (gegerbten Haut).

Um die Erfindung zuverlässig wirkender und verhältnismäßig leicht durchführbarer Entgerbungsverfahren hat man sich seit geraumer Zeit sehr bemüht, dessen sind die zahlreichen, diesem Gebiete angehörenden Patente Zeugnis. Die Entgerbung loh- und sämischgaren Leders ist wesentlich einfacher, als die des chromgaren, von der weiter unten die Rede ist.

a) Die Entgerbung der loh- und sämischgaren Lederabfälle.

Zunächst werden die Abfälle mittels eines Reißwolfes bezw. der oben (S. 26) geschilderten Lederzerreißmaschine, oder auch des in den Papierfabriken benutzten „Halbzeugholländers“ weitgehend zerkleinert und ausgiebig gewaschen. Dann folgt eine Behandlung mit Chemikalien, deren Zweck die Lösung und Abtrennung des Gerbemittels ist.

Nach der von Stenhouse gegebenen Vorschrift soll man die Lederabfälle in einem Kocher unter einem Druck von zwei Atmosphären mit etwas überschüssigen Aetzkalk enthaltendem Kalkwasser oder, was das Nämliche besagen will, mit sehr verdünnter Kalkmilch behandeln, und zwar soll die Kalkmenge etwa 15 % vom Gewichte der Abfälle betragen. Wie sich der Erfinder die Durchführbarkeit dieses Verfahrens vorstellt, bleibt völlig dunkel, denn erstens

wird durch eine solche Behandlungsweise das Kollagen in Glutin übergeführt, zweitens geht das Glutin in Lösung und drittens wird das Glutin abgebaut unter Bildung von Gelatosen und Aminosäuren.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Anwendung einer Aetznatronlösung vom spezif. Gew. 1,025 zum Ausziehen des Gerbstoffes. Der Lederbrei wird mit dieser Lösung 6 bis 12 Stunden gekocht, dann läßt man sie ab, unterwirft den Teig einer Preßung und dann nochmals einer Kochung mit Aetznatronlösung gleichen Gehaltes. Schließlich wird das Aetznatron sorgfältig fortgewaschen. Auch hier macht das Schicksal des Kollagens, bezw. des Glutins Sorge.

Eine dritte Vorschrift lautet folgendermaßen: 100 Kilo Lederabfälle übergießt man mit einer heißen Lösung von 507 g Oxalsäure in 12 Liter Wasser und erhält das Gemisch im Wasserbade auf einer Temperatur von 80 bis 100 ° C. Nach Zerteilung der Ledermasse verdünnt man allmählich mit 15 l Wasser und setzt dem homogen gewordenen Brei eine 1½ kg Aetzkalk enthaltende Kalkmilchmenge zu. Man erhält dadurch ein bröcklich-pulveriges Gemenge, das durch ein Drahtsieb gerieben und dann während 3 bis 4 Wochen in einem mäßig erwärmten Raume der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird unter häufigem Umschaufeln der Masse. Durch diese Behandlungsweise soll die Gerbsäure zerstört werden, und man erhält ein hellfarbiges Gut. Ist diese Zerstörung nicht vollständig erfolgt, so soll man beim Versieden des Rohleimes auf 100 kg Ledermasse 1 kg Ammoniaklösung und 1 kg Braunstein zusetzen. Der dadurch entwickelte Sauerstoff soll den Rest der Gerbsäure zerstören, das Ammoniak soll eine Schädigung des Leimes durch den Sauerstoff verhindern. Auch diese Vorschrift, die hier nur der Vollständigkeit wegen aufgenommen ist, erweckt durchaus den Eindruck eines chemischen Dilettantismus, so daß man sie kaum ernst zu nehmen vermag, wie denn überhaupt das Gebiet der Leimsiederei wimmelt von altmodischen, unpraktischen und teilweise geradezu unsinnigen Rezepten.

b) Die Entgerbung der mineralgaren (chromgaren) Lederabfälle. Daß die Entgerbung dieser Abfälle verhältnismäßig schwierig ist, zeigt die große Anzahl patentamtlich geschützter Erfindungen, die sich mit der Entchromierung beschäftigen. In den meisten Fällen handelt es sich um die abwechselnde Einwirkung von Alkali oder Erdalkali und Säure. An Hand der zahlreichen Patentschriften seien die betreffenden Verfahren ganz kurz geschildert.

Das Verfahren von Weiß-Hilchenbach beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure, hat aber anscheinend

den Erwartungen nicht entsprochen. — Nach einem anderen auf den Namen Weiß jun. erteilten Patente soll man die Chromlederabfälle abwechselnd in Kalkmilch und in Salzsäurelösung baden (D.R.P. 158732) (Chemiker-Ztg. 1905, 249). — Ein drittes an die Firma Weiß-Hilchenbach erteiltes Patent(D.R.P. 202510) betrifft die Behandlung der Chromlederabfälle mit Alkali- und Erdalkalihydroxyden. — Halloran entchromiert die Abfälle im kontinuierlichen Betriebe in einer mit Chlornatriumlösung beschickten elektrolytischen Zelle, die durch zwei Asbestdiaphragmen in drei Abteilungen geteilt ist, so daß wechselseitig die elektrolytisch gewonnenene Alkalilösung und die Chlorwasserstofflösung einwirkt (Usamerik. Pat. 967762) (Chemiker-Ztg., Repert. 1910, 508). — Sadlon (D.R.P. 237752) (Chemiker-Ztg. Repert. 1911 598) verwandelt die Chromlederabfälle durch Behandlung mit Aetzalkalilösung in eine teigartige Masse, so daß die Struktur der Hautfaser zerstört wird. Nach Verwandlung des Aetznatrons in Natriumkarbonat durch Zuleitung von Kohlensäure soll der Teig eingetrocknet, nach Abtrennung des herauskrystallisierenden Natriumkarbonates gewaschen und durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade in Leim abgeführt werden. Die Karbonatbildung durch Zuführung von Kohlensäure in eine teigartige Masse, das Herauskrystallisieren des Natriumkarbonates aus der eingetrockneten Masse, und deren Auswaschung, das alles sind Operationen, deren Durchführung man sich schwer vorstellen kann. Und wie steht es um die Verhütung einer schädigenden Einwirkung des Aetzalkalis auf das Kollagen? — C. Stiepel will die Entgerbung durch Behandlung der Abfälle mit Alkalikarbonat an Stelle der starke Quellung der Haut hervorrufenden und schwere Auswaschbarkeit des überschüssigen Entgerbungsmittels bedingenden Aetzalkalien erzielen; er empfiehlt für diesen Zweck eine 2prozentige Soda- und eine 2prozentige Salzsäurelösung, Erwärmung beschleunigt den Entgerbungsvorgang beträchtlich (D.R.P. 235592) (Chemiker-Ztg. Repert, 1911, 328). — S. R. Trotman (D.R.P. 259247) (Chemiker-Ztg. Repert 1912, 583) entgerbt Chromleder durch Waschen mit verdünnter Säure, Ueberführung der ungelöst gebliebenen Chromverbindungen in lösliche durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Waschen mit Alkalilösung. Die Säurelösung (welche Säure?) soll nur 0,7 bis 1° Bé stark sein. Nach gründlichem Auswaschen bringt man die Lederabfälle in eine Alkalilösung und setzt auf 1 kg Leder 20 bis 40 g Natriumsuperoxyd zu. Schließlich wird wieder gründlich gewaschen unter Zusatz von Schwefligsäure. — Statt der früher von ihm zur Entgerbung der Abfälle vorgeschlagenen Behandlung mit Säure (vergl. die D.R.P. 515444

und 242246) empfiehlt W. Prager (D.R.P. 257286) jetzt eine solche mit einer 2prozentigen Lösung von Natriumbisulfat. Der durch die Gegenwart von Schwefelverbindungen verursachten dunklen Färbung der aus chromgaren Abfällen ersottenen Leimbrühe sucht er durch Zusatz reduzierend wirkender Chemikalien, wie hydroschwefligsauren Natrons, Schwefligsäure, chloriger Säure und deren Salze usw. zur entgerbenden Lösung zu begegnen (D.R.P. 287288) (Chemiker-Ztg. Repert. 1913, 235, 1915, 455). — Ein von A. Wolff (D.R.P. 310309 Chem. Techn. Uebers. 1919, 44) gemachter Vorschlag geht dahin, die Abfälle mit 5prozentiger Schwefelsäure zu entgerben und die gewonnene Lösung auf Chromalaun zu verarbeiten. Man soll z. B. 300 kg Abfälle in 1000 kg 5prozentiger Schwefelsäure bei 80 bis 90 °C unter Umrühren lösen, läßt dann erkalten und trennt die Lösung, die nur geringe Mengen von Hautfasern und anderen verunreinigenden Fremdstoffen enthält, vom abgeschiedenen Fett. Der entfetteten Lösung setzt man in der Siedhitze Kalkmilch bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu, trennt die Leimlösung vom ausgefällten Kalziumsulfat und Chromhydroxyd durch Filtration unter Auswaschung des Filterpressenrückstandes und Vereinigung der Waschflüssigkeit mit der Leimlösung. Das in dieser gelöst gebliebene Kalziumhydrat und -sulfat wird mittels Kohlensäure und Baryumkarbonat gefällt. Die Lösung wird auf Leim verarbeitet, der Filterpressenrückstand auf Chromalaun, indem man ihn mit einer Kaliumsulfat enthaltenden 5prozentigen Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Nach Abtrennung des Gipses krystallisiert beim Erkalten der Lösung Chromalaun aus. — E. Jmmendörfer behandelt die Abfälle zunächst mit einer 1prozentigen Formaldehydlösung vor, digeriert sie dann mit Natronlauge, hierauf mit Salzsäure und wäscht sie gründlich mit Wasser aus. Das Chrom wird wiedergewonnen. (D.R.Pat. 305598) (Chem. Techn. Uebers. 1920, 250). — E. Guisiana (Chem. Techn. Wochenschrift 1918, 181) benutzt als Entchromierungsmittel Kaliumpersulfat in Gegenwart von Schwefelsäure. — A. G. Manns und A. Trostel (Usamerik. P. 967215) (Chem. Ztg. Repert. 1910, 508) behandeln die Abfälle mit heißem Wasser, dann mit Kalkwasser und hierauf mit 1 bis 2 prozentiger Schwefel- oder Schwefligsäure. — Endlich sei noch kurz auf ein Verfahren von S. Hamburger (Oester. Pat. 80065) hingewiesen.

Diese kleine Blütenlese zeigt, daß das Problem der Entchromierung der Lederabfälle viel umworben wird, aber es ist immer wieder die alte Geschichte, die Unberufenen und Urteilsunfähigen sind gleich mit Vorschlägen bei der Hand, die Berufenen halten sich zurück, weil sie die

Schwierigkeit der Lösung der Aufgabe zu beurteilen wissen. Wenn es gelänge, die Lederabfälle ohne Schädigung des Kollagens völlig zu entgerben, so hätte der Erfinder eines solchen Verfahrens der Leimindustrie einen unschätzbaren Dienst geleistet. Die bisher bekannt gewordenen Behandlungsweisen vermeiden weder den einen noch den andern Mißstand, das Leder wird nur mangelhaft entgerbt, und das Kollagen wird ungünstig beeinflußt. Daher spielen denn auch die Lederabfälle als Rohstoff der Leimfabrikation nach wie vor nur eine untergeordnete Rolle.

III. Die Verarbeitung der vorbehandelten Rohstoffe auf Leim und Gelatine.

A. Die Erzeugung des Leimes.

Die Erzeugung des Leimes und der Gelatine aus den vorbehandelten Rohstoffen gliedert sich in die Operationen der Umwandlung des Kollagens in Glutin, der Lösung des Glutins, des Eindampfens (Konzentrierens) der Glutinlösung, bezw. Leimbrühe, der Ueberführung der konzentrierten Leimlösung in die Handelsformen. Abgesehen von kleineren, aber wesentlichen Abweichungen, sowie von der Aufarbeitung der Neben- und Abfallprodukte erfolgt die Erzeugung des Leimes und der Gelatine aus den im vorigen Abschnitte besprochenen Rohstoffen in der nämlichen Weise.

1) Die Umwandlung des Kollagens in Glutin und die Lösung des Glutins. Den springenden Punkt bei dieser Operation und bei dem Konzentrieren der Glutinlösung, bezw. der Gelatine- und der Leimbrühe — daß man unter Leimbrühe eine durch Fremdstoffe verunreinigte Lösung von teilweise peptisiertem Glutin zu verstehen hat, ist im Abschnitte I bereits dargelegt worden — hat man darin zu suchen, daß die nicht gänzlich zu verhütende und gemäß der heutigen Anschauung zu einem gewissen Betrage sogar erwünschte Peptisierung der Glutinmolekel jenes, übrigens nicht irgendwie festgelegte Maß nicht überschreite. Eine Unterschreitung hat man nach den vorliegenden Erfahrungen keinenfalls zu besorgen. Es kommt mithin vor allem darauf an, Druck und Temperatur bei der Umwandlung des Kollagens in Glutin und der Lösung des Glutins nicht höher als erforderlich und bei der Konzentrierung der Leimbrühe möglichst niedrig zu halten. Die Glutinierung erfordert die Einwirkung von ganz schwach gespanntem Dampf, der also

eine Wärme von etwas über 100 °C besitzt, während die Konzentrierung der Brühe bei einer höchstens 80 °C betragenden Temperatur und unter beträchtlicher Verminderung des Luftdruckes erfolgen soll.

Hierzu sei übrigens bemerkt, daß die Forderung, die Brühe bei niedriger Temperatur zu konzentrieren, in erster Linie für die Fabrikate Bedeutung hat, an deren Gelatinierungsvermögen hohe Ansprüche gestellt werden, also vor allem für die Gelatine, weniger für den Leim, dessen Wert ja hauptsächlich durch seine Klebkraft bestimmt wird. Das Gelatinierungsvermögen wird schon durch die Peptisierung (Bildung von Gelatosen, vergl. oben), die Klebkraft erst durch die Hydrolyse (Bildung von Aminosäuren, vergl. oben) geschädigt. Daß völlig oder nahezu gelatosefreie Gelatine eine geringere Klebkraft besitzt, als guter Leim, kann als sichergestellt betrachtet werden, dagegen herrscht noch völlige Unklarheit darüber, wo der Knickpunkt der Kurve liegt, bei dem sich die mit zunehmender Peptisierung zunächst erfolgende Zunahme der Klebkraft in deren Abnahme verwandelt. Auch darüber ist man einstweilen nicht unterrichtet, ob es sich hinsichtlich ihrer Einwirkung auf die Klebkraft mit der Hydrolyse ähnlich wie mit der Peptisierung verhält, ob also auch hier ein Knickpunkt der diese Einwirkung darstellenden Kurve existiert, oder ob die Hydrolyse bereits im Anfangsstadium die Klebkraft ungünstig beeinflußt. Oder, um es anders auszudrücken, ob ein Leim, dessen Gehalt an Peptisierungsprodukten (Gelatosen) hinsichtlich seiner Klebkraft das Optimum darstellt, also der günstigste ist, in dieser Hinsicht, ceteris paribus, einem andern überlegen ist, der bei gleichem Gehalte an Peptisierungsprodukt zu einem gewissen Betrage auch Hydrolysierungsprodukte (Aminosäuren) enthält. Man ist von vornherein geneigt, diese Frage zu bejahen, weil die einen gewissen Betrag überschreitende Peptisierung die Klebkraft erheblich vermindert, so daß bei Einwirkung erhöhten Druckes (1 bis 2 Atm.) und erhöhter Temperatur (110 °C) eine Leimlösung erhalten wird, die überhaupt keine Klebkraft mehr besitzt. Da nun ferner nachgewiesen ist, daß die Peptisierung bereits bei einer 70 °C übersteigenden Temperatur beginnt und bei deren weiterer Erhöhung schnell zunimmt, so wird man zu dem Schlusse geführt, daß es zweckmäßig ist, sowohl beim Lösen des aus dem Kollagen erhaltenen Glutins, wie auch besonders beim Konzentrieren der Leimbrühe, und erst recht der Gelatinebrühe, eine Temperatur von 80 °C nicht nennenswert zu überschreiten. Ja, bei der Konzentrierung der letzteren sollte man die nicht zu überschreitende Temperaturgrenze noch um 10 °C niedriger bemessen, weil, wie

schon bemerkt, das Gelatinierungsvermögen durch Bildung von Gelatosen weit mehr geschädigt wird, als die Klebkraft, die ja dadurch zunächst eine Erhöhung erfährt. Uebrigens kommt bei der Erzeugung der besten Gelatinesorten eine Konzentrierung der Brühe überhaupt nicht zur Anwendung.

Der Einfluß der Gelatosenbildung auf das Gelatinierungsvermögen läßt sich leicht durch geeignete Versuchsanstellung ermitteln. Leider ist dies hinsichtlich der Klebkraft nicht der Fall, aus dem einfachen Grunde, weil es kein genügend zuverlässiges, einwandfreies Verfahren zu deren Bestimmung gibt trotz vielfacher Bemühungen, ein solches zu ersinnen. Nach den Erfahrungen der Praxis ist übrigens die Schädigung der Klebkraft durch Einwirkung erhöhter Temperatur weit geringer, als durch die erhöhten Druckes; ist es doch von Alters her Sitte, sich den Leim zu „kochen“, d. h. die Leimlösung unter Einwirkung der Siedehitze des Wassers herzustellen und überdies die so erhaltene Lösung nach Zufügung von Leim und Wasser in oftmaliger Wiederholung auf's neue bis zum Sieden zu erhitzen. Daß unter solchen Umständen eine Schädigung der Klebkraft Platz greift, ist wohl zweifellos, aber diese Schädigung kann nicht sehr erheblich sein, denn sonst hätte man längst die ja fraglos bestehende Unzweckmäßigkeit eines solchen Verfahrens erkannt.

Auch im uralten Gewerbe der Leimsiederei hat man seit Jahrhunderten, ja Jahrtausenden den Leim in offenen, feuerbeheizten, kupfernen oder eisernen Kesseln ersotten oder „gekocht“, also das Auflösen des Glutins und die Konzentrierung der Leimbrühe bei einer Temperatur von 100°C vorgenommen und doch einen Leim von einer, den wohl auch nicht ganz tiefgeschraubten Ansprüchen genügenden Klebkraft erzeugt. Danach möchte es scheinen, als wenn eine 100°C nicht überschreitende Temperatur nicht sehr schädigend auf die Klebkraft einer Leimlösung einwirkt.

Das staunenswerte Fortschreiten, das sich seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts auf fast allen Gebieten der Wissenschaft und Technik zeigte, hat es dann mit sich gebracht, daß man, die Unzweckmäßigkeit der von Alters her geübten Arbeitsweise erkennend, die Feuerheizung durch Dampfheizung ersetzte, ferner bei der Aufschließung des Rohstoffes, also der Umwandlung des Kollagens in Glutin, und beim Auflösen des Glutins an die Stelle offener Kessel geschlossene Apparate setzte, und schließlich bei der Konzentrierungsarbeit die temperaturerniedrigende Wirkung der Verminderung des Luftdruckes zur Anwendung brachte und, soweit angängig, von den Vorteilen des kon-

tinuierlichen Betriebes, der Einführung der Batteriearbeit und des Gegenstromprinzipes Nutzen zu ziehen suchte.

Zunächst sei nun eine Schilderung der Apparatur und des Verfahrens gegeben, wie sie in Groß- und Kleinbetrieben häufig anzutreffen sind. Daran schließt sich eine kurzgefaßte Besprechung der dieses Gebiet berührenden neueren Erfindungen.

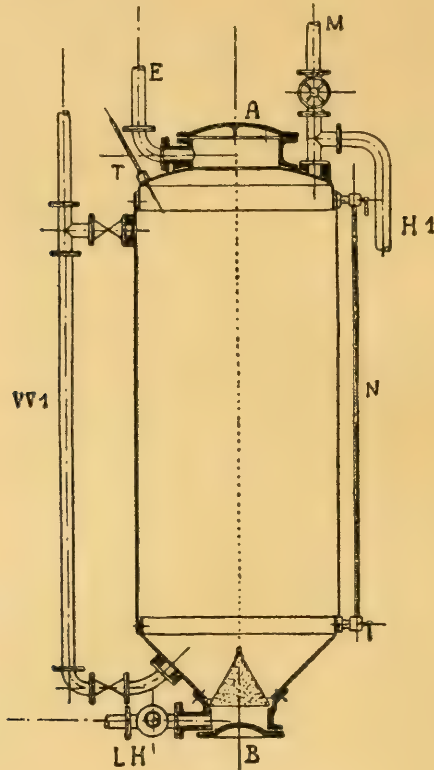


Fig. 7.

Für den Großbetrieb scheint in erster Linie die im Nachstehenden beschriebene, kontinuierliche Aufschließung und Auslaugung des Rohstoffes geeignet zu sein. Die eisernen, ev. verzinnten oder vernickelten, zylindrischen Brüh- oder Dämpffässer — Fig. 7 stellt ein solches dar — sind zu einer Batterie vereinigt, wie dieses Fig. 8 veranschaulicht, und zwar sind die Verbindungsrohre und Abschlußventile so angeordnet, das jedes Faß das erste bis letzte der Batterie sein kann. Die Beschickung der Fässer mit dem Rohstoffe erfolgt durch das Mannloch A (vergl. Fig. 7),

die Entleerung durch das Mannloch B. Dampf kann sowohl von oben, wie von unten durch Rohr V_1, heißes Wasser durch Rohr H_1 zugeführt werden. Der Abfluß der Leimbrühe erfolgt durch Rohr L H, so daß also durch diese Leitung, wie durch das Rohr H_1 usw. je nach Bedarf entweder

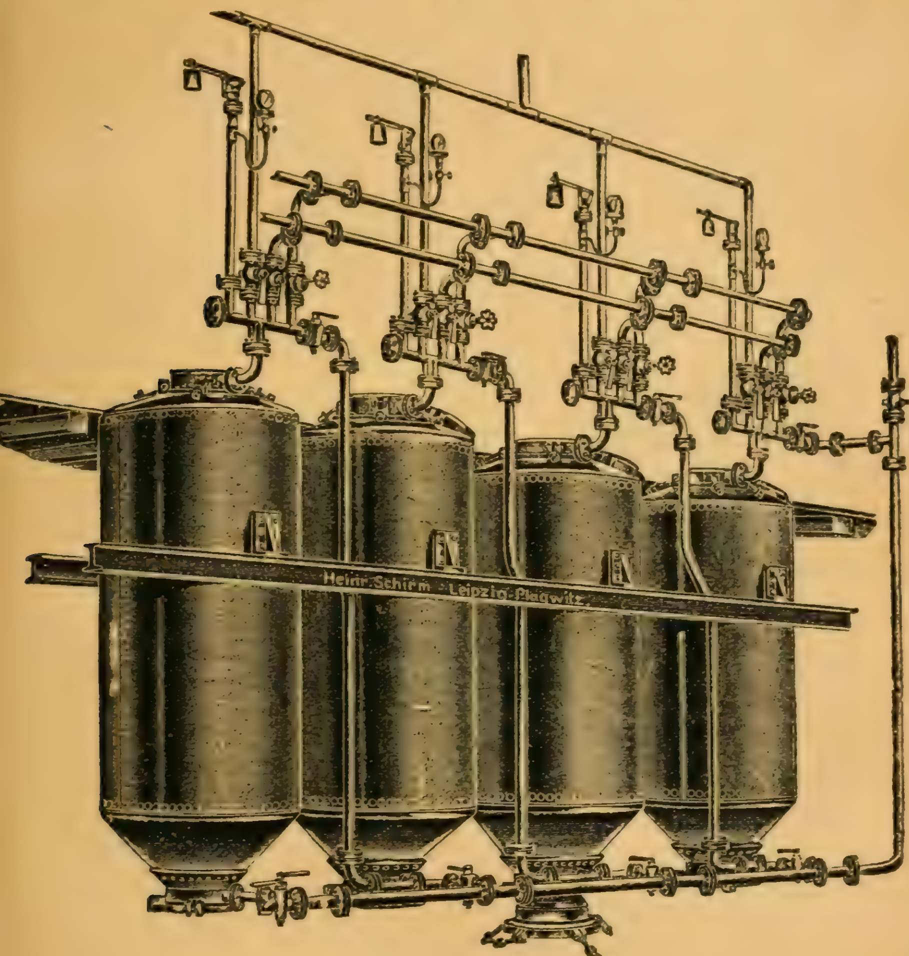


Fig. 8.

heißes Wasser, oder minder konzentrierte Leimbrühe zubezw. abgeführt wird. Rohr E führt zum Manometer, zum Sicherheitsventil und durch Vermittlung eines zweiten Ventiles in's Freie. N ist ein Glasrohr zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes, bei T ist ein Thermometer eingeführt, das die Temperatur der Leimbrühe anzeigt. Auch eine in der Figur nicht eingezeichnete Preßluftleitung ist vorge-

sehen. Es empfiehlt sich, die Dampffässer und die Rohrleitungen durch Umhüllen mit Kieselgur- oder eine andere geeignete Isolierungsmasse gegen Wärmeverlust zu schützen. Noch sei bemerkt, daß wie aus Fig. 8 ersichtlich, sowohl der oben, wie der unten eintretende Wasserdampf aus einer mit zahlreichen Oeffnungen versehenen Siebrohrleitung in die Dämpferzylinder strömt.

Bei der durch Fig. 8 veranschaulichten, vier Dämpfer umfassenden Batterie ist die Anordnung der Röhrenleitungen eine etwas andere, durch eine Rohrleitung wird der zur Dämpfung des Leimgutes dienende gespannte Wasserdampf zugeführt, durch eine zweite Rohrleitung wird der Dampf nach erfolgter Dämpfung abgeblasen, eine dritte Rohrleitung dient zur Ableitung des während der Dämpfperiode zur Abscheidung gelangenden Kondenswassers und des beim Ausspülen der Dämpfer erhaltenen leimhaltigen Wassers. Weitere Rohrleitungen dienen zur Zuführung heißen Wassers, zur Ueberführung der Leimbrühe von einem Dämpfer in den nächsten und zum Ablassen der zur Einengung (Verdampfung) kommenden Leimbrühe.

Die Arbeitsweise gestaltet sich nun folgendermaßen. Zunächst werden die Dämpferzylinder durch die oberen Mannlöcher mit dem zu entleimenden Gute beschickt, dann läßt man den Dämpfer I bei geöffnetem Austrittshahn 15 Minuten lang von Dampf durchströmen, um stinkende Fäulnisgase abzublasen, und hierauf das sich zu Beginn bildende Kondenswasser ablaufen. Man schließt nun die Ausgangshähne und läßt den Dampfdruck auf 0.5 Atm. Ueberdruck steigen, was einer Temperaturerhöhung bis auf 105 °C entspricht. Nach halbstündiger Einwirkung dieses Dampfdruckes zur Ueberführung des Kollagens in Glutin läßt man den Dampf entweichen, benutzt ihn aber zur Erhitzung des Wassers, dessen man zur Entleimung des Gutes bedarf. Die drei andern Dämpferzylinder werden nun entsprechend der Zeiteinteilung ebenso behandelt wie I, d. h. man läßt sie 15 Minuten lang von Dampf durchströmen zur Beseitigung stinkender Gase und setzt dann das in ihnen befindliche Leimgut der halbstündigen Einwirkung gespannten Dampfes aus, und zwar nach einander in halbstündigen Zwischenräumen, erst Zylinder II, dann III, dann IV. Die Rohrleitungen, durch die die Leimbrühe von einem Zylinder in den nächsten fließt, sind nämlich so bemessen, daß die Füllung, bezw. Entleerung eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Da man es nun mit einer bei der Abkühlung gelatinierenden Flüssigkeit zu tun hat, so muß die auf eine Stunde bemessene Zeit, während welcher die zur Lösung des Glutins eingeführte heiße Flüssigkeit auf das Leimgut einwirkt, genau innegehalten werden.

Die weitere systematische Aufschließungs- (Dämpfungs-) und Lösungsarbeit gestaltet sich folgendermaßen. Zunächst öffnet man die Hähne, die die Ueberführung der Leimbrühe aus dem Zylinder II in Zylinder I und den Eintritt des Dampfs in Zylinder II ermöglichen. Während der halben Stunde, die diese Ueberführung in Anspruch nimmt, füllt sich Zylinder II mit Dampf, wird Zylinder III mit heißem Wasser beschickt und der Inhalt des Zylinders IV, den man in der zweiten Hälfte der vorhergehenden halben Stunde gleich den anderen Zylindern hatte von Dampf durchströmen lassen, der Einwirkung gespannten Wasserdampfes ausgesetzt, wie dies ebenfalls zuvor bei den anderen Zylindern erfolgte. Das weitere Wechselspiel der geschilderten Operationen ist wohl ohne weiteres verständlich.

Der tägliche Gang der ganzen Arbeitsweise wird aus der nachstehenden Tabelle (S. 62 und 63) ersichtlich; dabei ist vorausgesetzt, daß nicht, wie bei Inbetriebsetzung der Apparatur sämtliche Zylinder mit frischem Leimgute gefüllt sind, sondern daß auch das Wechselspiel bereits hergestellt ist. Es empfängt also der mit frischem Leimgute beschickte Zylinder oder Dämpfer (Autoklav) I um 5½ Uhr früh die Leimbrühe A_3, die bereits drei Dämpfer passiert hat. Um 6 Uhr ist er gefüllt. Nach einstündiger Einwirkung der Leimbrühe A_3 auf das frische Leimgut wird diese nunmehr als A_4 bezeichnete Brühe zu weiterer Einengung (Konzentrierung) dem Verdampfapparate zugeführt. Um 7½ Uhr ist Dämpfer I von der Brühe entleert und mit Dampf gefüllt, der nur eine halbe Stunde (bis 8 Uhr unter einem Ueberdruck von ½ Atm. auf das Leimgut einwirkt. Um 8½ Uhr ist Dämpfer I abermals mit der vom Dämpfer II kommenden Leimbrühe $A^1{}_3$ gefüllt und es wiederholt sich nun das gleiche Wechselspiel zwischen Lösungs-, Aufschließungsvorgang und Ueberführung der vier Dämpfer passiert habenden Leimbrühe zum Verdampfapparate. Um 11 Uhr und 1½ Uhr ist Dämpfer I mit Leimbrühe gefüllt, die zwei Dämpfer passiert hat und nach ihrer Einwirkung auf das Leimgut mit B_3 und $B^1{}_3$ bezeichnet ist. Um 4 Uhr und um 6½ Uhr wiederholen sich die gleichen Vorgänge mit den Leimbrühen C_1 und C'_1, bezw. C_2 und C'_2. Um 9 und 11½ Uhr endlich erhält Dämpfer I heißes Wasser zur Lösung des geringen Glutingehaltes, der noch im Leimgute verblieben ist. Die hierdurch gewonnenen dünnen Brühen sind mit D_1 und D'_1 bezeichnet. Um 1 Uhr beginnt man mit der Entleerung des Dämpfers vom Leimgute, daran schließt sich dann sofort die Füllung mit neuem unentleimten Gute, und die Ueberführung der Leimbrühe aus Dämpfer II.

Uebrigens finden sich in der Tabelle verschiedene nicht auszumerzende Unstimmigkeiten, wie solche auch im Be-

triebe nicht eben selten vorkommen, denn so glatt, wie es die Theorie dieser Arbeitsweise vorschreibt, verläuft das Wechselspiel in der Praxis nicht; man vermag aber bei Aufwendung der zur Führung eines so komplizierten Betriebes unbedingt erforderlichen Umsicht und Sorgfalt die nie ausbleibenden Störungen und Unstimmigkeiten ohne große Schwierigkeit zu beheben.

Bezüglich der in der Tabelle gebrauchten Buchstabenbezeichnung sei bemerkt, daß der Inhalt der mit frisch zugeführtem Heißwasser beschickten Dämpfer mit A_0 und A^1_0 bei Dämpfer IV, mit B_0 und B^1_0 bei Dämpfer III, mit C^1_0 und C_0 bei Dämpfer II und mit D_0 und D^1_0 bei Dämpfer I bezeichnet ist. Dem entsprechend bezeichnen A_1 bis A_4 und A^1_1 bis A^1_4, B_1 bis B_4 und B^1_1 bis B^1_4 C_1 bis C_4 und C^1_1 bis C^1_4 endlich D_1 bis D_4 und D^1_1 bis D^1_4 die Leimbrühen, die einen bis vier Dämpfer durchströmt, also einmal bis viermal auf das Leimgut eingewirkt haben. dg bedeutet Dämpfung, fg Füllung, lg Lösung und el Entleerung, und zwar ist mit diesen Buchstaben der Beginn dieser Operationen bezeichnet.

Im Uebrigen seien noch folgende Erläuterungen gegeben. Wie es das Prinzip des Gegenstromes fordert, wird die Leimbrühe, die bereits drei Dämpfer passiert hat, also weitgehend angereichert ist, zum Schluß mit frisch zugeführtem Leimgute in Berührung gebracht, während das Leimgut, auf das bereits drei, bezw. sechs Brühen eingewirkt haben, das also weitgehend entleimt ist, zum Schluß mit heißem Wasser behandelt wird.

Wie ersichtlich, nimmt die einzelne, aus den Phasen des Dämpfens (Aufschließens), Füllens, Lösens und Entleerens bestehende Entleimungsperiode 2½ Stunden in Anspruch. Nach siebenmaliger Wiederholung dieser Periode, d. h., nachdem das in jedem der vier Dämpfer enthaltene, zu entleimende Gut sechsmal mit Brühe abnehmender Konzentration und dann noch zweimal mit heißem Wasser behandelt ist, führt man die beiden konzentriertesten, die Kennziffer 4 tragenden Brühen der Konzentrierungs-(Einengungs-) Apparatur zu. Der als „Versorger" bezeichnete Behälter, in dem das zur letzten Entleimung des bereits (weitgehend entleimten Gutes dienende Heißwasser vorrätig gehalten wird — man bedarf dessen, wie die Tabelle zeigt, viermal innerhalb 24 Stunden —, soll das gleiche Fassungsvermögen besitzen, wie die Dämpfer. Man vermag dann, wie erforderlich, deren zwei damit zu füllen, da das Leimgut etwa den gleichen Raum einnimmt, wie die entleimende Flüssigkeit.

Die in den Dämpfern zirkulierende Leimbrühe soll möglichst eine sich innerhalb der Grenzen 80 und 90 °C bewe-

gende Temperatur besitzen. Daß diese zu hoch steige, steht nicht zu befürchten, da sie ja beim Ueberdrücken von einem Dämpfer zum anderen nur auf eine unterhalb 100° C liegende Temperatur erhitzt wird und dann während der einstündigen Dauer der Lösungsphase eine von der Außentemperatur bedingte Abkühlung erfährt. Sollte diese ein gewisses Maß überschreiten, und die Temperatur der Brühe wesentlich unter 80° C sinken, so müßte man zur Wiedererwärmung mittels Dampfzufuhr seine Zuflucht nehmen, doch wird man diese Maßregel nur ausnahmsweise zu ergreifen brauchen, sofern man die ganze Apparatur in wirksamer Weise gegen allzu rasche Abkühlung geschützt, also die Dämpferwandungen und Rohrleitungen mit einer Isolierungsschicht umkleidet hat.

Bei der Füllung der Dämpfer mit dem Leimgute ist darauf zu achten, daß die Füllhöhe stets die gleiche ist, da ja auch stets die gleichen Flüssigkeitsmengen zur Einwirkung kommen. Bei der Einfüllung des Leimgutes soll man also nicht nur jedem Dämpfer die gleichen Gewichtsmengen zuführen, sondern man soll auch auf die Füllhöhe achten, damit die Brühe im allgemeinen einige Zentimeter über dem Leimgute stehe; der Flüssigkeitsstandszeiger gibt ja hierüber Auskunft. Allerdings sinkt das Leimgut im Verlaufe des Entleimungsvorganges erheblich zusammen, so daß es zur Erzielung einer möglichst leimreichen Brühe zweckmäßig ist, die zuzuführende Heißwassermenge so zu bemessen, daß sie das frisch zugeführte Leimgut nicht ganz bedeckt.

Für die Ueberführung der Leimbrühe von einem Dämpfer zum anderen ist, wie angegeben, eine halbe Stunde vorgesehen, da ein langsamer Verlauf dieses Vorganges aus verschiedenen Gründen vorteilhaft ist. Man kann sie natürlich wesentlich beschleunigen, wenn es sich darum handelt, durch irgendwelche Störungen erlittenen Zeitverlust wieder einzubringen.

Im allgemeinen enthält von den beiden der Konzentrierungsapparatur zugeführten Brühen (vergl. die Tabelle) die erste 18, die zweite 14 % Leim, im Mittel also 16 %; indessen ist häufig, zumal wenn das Leimgut sehr fein zerteilt ist, der Prozentsatz wesentlich höher. Die im Turnus folgenden Brühen enthalten durchschnittlich etwa 11, 9, 6 und 2 % Leim.

Bei der letzten Dämpfung des Leimgutes vor seiner Fortschaffung aus dem Dämpfer kann man, um eine möglichst weitgehende Entleimung zu erzielen, unbedenklich einen etwas höheren Dampfdruck (von nahezu 1 Atm.) auf das Gut einwirken lassen. Die Schädigung, die das Glutin dadurch erfährt, kann nur unerheblich bleiben.

Das Gewicht der von einem Dämpfer zum anderen be-

Uebersicht über den Betrieb der aus vier Dämpferzylindern bestehenden Entleimungsbätterie.

	Dämpfer I.			Dämpfer II.			Dämpfer III.			Dämpfer IV.		
Tageszeit und Uhr	Die Periode des Dämpfens, Füllens, Lösens und Entleerens dauert	Bezeichnung der Brühe	Arbeitsgang	Die Periode des Dämpfens, Füllens, Lösens und Entleerens dauert	Bezeichnung der Brühe	Arbeitsgang	Die Periode des Dämpfens, Füllens, Lösens und Entleerens dauert	Bezeichnung der Brühe	Arbeitsgang	Die Periode des, Dämpfens, Füllens Lösens und Entleerens dauert	Bezeichnung der Brühe	Arbeitsgang
morg.	Brühe aus	A_3	lg	Brühe aus	A_2	lg	Brühe von	A'_1	lg			
6	Dämpfer II			Dämpfer III			Dämpfer IV	A'_2	el			
6½				Brühe aus		el			dg			
7	z. Konzentrierung	A_4	el	Dämpfer III	A'_2	lg	von 7 Uhr		fg	Entleerung		
7½	von 7½ Uhr		dg				Heisswasser	B_0	lg	des Dämpfers		
8	Brühe aus		fg		A'_3	el				vom ent-		
8½	Dämpfer II	A'_3	lg	bis 8½ Uhr		dg		B_1	el	leimten Gute,		
9				Brühe aus		fg			dg	Füllung mit		
9½	z. Konzentrierung	A'_4	el	Dämpfer III	B'	lg	bis 9½ Uhr		fg	dem untent-		
10	bis 10 Uhr		dg				Heisswasser			leimten Gute		
10½	Brühe aus		fg		B_2	el		B	lg			
11	Dämpfer II	B_1	lg	bis 11 Uhr		dg						
11½				Brühe aus		fg		B^0_1	el			
mitt.				Dämpfer III		lg				Brühe von	B_3	lg
12		B_3	el		B'_1					Dämpfer I		
12½	bis 12½ Uhr		dg				Entleerung			z. Konzentrierung	B_4	el
1	Brühe aus		fg		B'_2	el	des Dämpfers			von 2 Uhr		dg
1½	Dämpfer II	B'_2	lg	bis 1½ Uhr		dg	vom ent-			Brühe aus		fg
2				Heisswasser		fg	leimten Gute,			Dämpfer I	B'_3	lg
2½		B'_3	el		C_1	lg	Füllung mit					
3	bis 3 Uhr		dg				dem unent-			z. Konzentrierung	B'_4	el
3½	Brühe aus		[illegible]									

5		C_2	el		C'_0	lg				Brühe aus		fg
5½	bis 5½ Uhr		dg							Dämpfer I	C_2	lg
abds.	Brühe aus											
6	Dämpfer II	C'_1	fg		C'_1	el	von 6 Uhr an		dg			
6½			lg				Brühe aus		fg		C_3	el
7							Dämpfer IV	C_3	lg	bis 7 Uhr		dg
7½		C'_2	el	Entleerung						Brühe aus		fg
8	bis 8 Uhr		dg	des Dämpfers			z. Konzentrierung	C_4	el	Dämpfer I	C'_2	lg
8½	Heisswasser		fg	vom ent-			bis 8½ Uhr		dg			
9		D_0	lg	leimten Gute,			Brühe aus		fg		C'_3	el
9½				Füllung mit			Dämpfer IV	C'_3	lg	bis 9½ Uhr		dg
10		D_1	el	dem unent-						Brühe aus		fg
10½	bis 10½ Uhr		dg	leimten Gute			z. Konzentrierung	C'_4	el	Dämpfer I	D_1	lg
11	Heisswasser		fg				bis 11 Uhr		dg			
11½		D'_0	lg				Brühe aus		fg		D_2	el
mittern.							Dämpfer IV	D_2	lg			
12										bis 12 Uhr		dg
12½		D'_1	el	von 12½ Uhr		dg		D_3	el	Brühe aus		fg
1				Brühe aus		fg	bis 1 Uhr		dg	Dämpfer I	D'_1	lg
1½	Entleerung			Dämpfer III	D_3	lg	Brühe aus		fg			
2	des Dämpfers			z. Konzentrierung	D_4		Dämpfer IV	D'_2	lg		D'_2	el
2½	vom ent-					el				bis 2½ Uhr		dg
3	leimten Gute,			bis 3 Uhr		dg				Heisswasser		fg
3½	Füllung mit			Brühe aus		fg		D'_3	el		A_0	lg
4	dem unent-			Dämpfer III	D'_3	lg	bis 4 Uhr		dg			
4½	leimten Gute			z. Konzentrierung	D'_4	el	Brühe aus		fg		A_1	el
5				Brühe von	A_2	fg	Dämpfer IV	A_1	lg	Heisswasser	A'_0	lg
5½				Dämpfer III	A_3	el		A_2	el		A'_1	el

förderten Leimbrühe beträgt ungefähr $^2/_3$ des Gewichtes des im Dämpfer enthaltenen Leimgutes. Die in jeder Charge aus je zwei Dämpfern zur Konzentrationsapparatur übergeführte Brühe hat demnach ein Gewicht von $^4/_3$ des in einem Dämpfer enthaltenen Leimgutes. Eine getrennte Konzentrierung der beiden, verschiedenen Leimgehalt besitzenden Brühen ist ziemlich zwecklos, da die Beschaffenheit des aus diesen erzeugten Leimes nahezu die gleiche ist.

Die Berechnung des Verlustes an Leim, der in dem dem entleimten Gute anhaftenden Wasser enthalten ist, liefert folgendes Ergebnis: Das entleimte Gut enthält durchschnittlich 40 % Wasser, dessen Leimgehalt etwa 1 % beträgt. Da nun das entleimte Gut etwa der doppelten Gewichtsmenge an unentleimtem Gute entspricht, oder, anders ausgedrückt, letzteres etwa 50 % entleimten Gutes liefert, so beträgt der auf 100 kg berechnete Verlust an Leim $0{,}4 \times 100 = 40 = 0{,}33$ kg, also 0,33 % des Gewichtes des

Leim $\frac{0{,}4 \times 100}{60.2} = \frac{40}{120} = 0{,}33$ kg, also 0,33 % des Gewichtes des

zur Entleimung gelangenden Gutes.

In wie weit die geschilderte Schirm'sche Entleimungsapparatur andern, dem gleichen Zwecke dienenden vorzuziehen sei, darüber würde sich nur nach Anstellung eingehender vergleichender Versuche ein Urteil abgeben lassen; solche Versuche sind aber anscheinend bislang nicht zur Ausführung gekommen. Von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten und in Anwendung gekommenen Vorrichtungen zur Aufschließung des Leimgutes und Lösung des Leimes seien hier noch die wichtigeren kurz geschildert.

Zunächst mag eine Beschreibung des alten ehrwürdigen Verfahrens der Leimsiederei gegeben werden, bei dem es sich vorwiegend um das „Versieden" von Hautabfällen handelte; es ist heutzutage nur noch in vereinzelten Kleinbetrieben in Verwendung. Der Leimkessel ist mit einem herausnehmbaren Siebboden versehen, durch dessen Mitte ein etwa 1 m langes, senkrecht stehendes, konisches Rohr geht, das gleich dem Siebboden durchlöchert ist. Der obere Kesselrand ist ringförmig aufgebogen, er dient einem erforderlichen Falles zu benutzenden, die Vergrößerung des Fassungsraumes bezweckenden ringförmigen Aufsatze als Unterlage. Der Kessel kann durch ein an geeigneter Stelle angebrachtes Abflußrohr völlig entleert werden. Man gibt den Kesseln einen solchen Fassungsraum, daß 50 bis 200 kg Leimgut z. Zt. darin entleimt werden können und vereint sie zu einer Batterie mit gemeinschaftlicher Ummauerung und getrennter Beheizung.

Bei der Inbetriebsetzung belegt man den Siebboden und den von der Heizflamme bestrichenen unteren Teil der Kes-

selwandung mit Stroh, das einenteils als Filter, andernteils als Schutz gegen zu starke Erhitzung des Kesselinhaltes dienen soll; wegen seines geringen Farbstoffgehaltes zieht man das Gerstenstroh dem Roggenstroh vor. Früher füllte man vielerorts das Leimgut in einen Sack und hing diesen in den Kessel hinein, so daß er die Seitenwandung nicht berührte. Man füllt den Kessel bei aufgelegtem Aufsatze bis oben mit dem zu entleimenden, weitgehend zerkleinerten Gute, läßt dann soviel Wasser zulaufen, daß seine Oberfläche den an den Flammen bestrichenen unteren Teil der Kesselwandung etwas überragt und beginnt dann mit dem Anheizen. Die durch die Einmauerung bedingte Art der Flammen- und Heizgasführung ist natürlich von erheblichem Einfluß auf die Wärmezufuhr zum Kessel, also auf die Schnelligkeit der Erhitzung des Kesselinhaltes. Man muß mithin Sorge tragen, daß der in die Esse gelangende Anteil der von der Heizung gelieferten Wärme möglichst gering sei, und daß die Heizflamme nur den unteren Teil des Kessels umspüle. Sobald das Wasser siedet dringt der Dampf durch das konische Siebrohr in das Leimgut; das Kollagen wird in Glutin umgewandelt, dieses löst sich in dem kochenden Wasser und das Leimgut sinkt mehr und mehr zusammen. Man gibt übrigens anfangs nur schwaches Feuer, damit die ganze Leimgutmenge erwärmt und dadurch erweicht werde. Welches Verhältnis zwischen dieser und der Wassermenge zu wählen ist, das muß die Erfahrung lehren; es richtet sich dies ebenso wie die Dauer des Siedens nach der Beschaffenheit des Leimgutes. Hautabfälle von jungen Tieren, Hornschläuche, Geweihe, Schafsfüße werden leicht aufgeschlossen und geben ihr Glutin leicht ab; man rechnet hier mit einer 3 bis 4stündigen Siededauer. Abfälle von Rinds- und Pferdehaut, Knochenknorpel von alten Tieren erfordern dagegen eine 6 bis 8stündige Siededauer.

Gegen Ende der angegebenen Siededauer entnimmt man dem Kesselinhalte von Zeit zu Zeit kleine Proben und prüft deren Verhalten beim Abkühlen. Sobald sich die Bildung einer festen Gallerte zeigt, unterbricht man die Wärmezufuhr und läßt die Leimlösung nach k u r z e r Absitzdauer ablaufen, um sie der schädigenden Einwirkung der Wärme zu entziehen. Wie bereits früher bemerkt, wird durch längere Erhitzung einer Leimlösung allerdings die Fähigkeit der Gallertbildung verringert, wenn auch — bei gewöhnlichen Luftdruckverhältnissen — nicht so erheblich, wie man vielfach annimmt. Die Klebfähigkeit kann dagegen durch längeres Erhitzen sogar günstig beeinflußt werden. Erhitzung unter erhöhtem Druck wirkt sowohl auf die Klebfähigkeit, wie besonders auf die Fähigkeit der Gallertbildung sehr ungünstig ein.

Es empfiehlt sich, während des Siedens ein „Abschäumen“ der Leimlösung vorzunehmen und dadurch einen Teil der verunreinigenden Fremdstoffe (Fett, geronnenes Eiweiß, Kalkseife usw.) abzuscheiden. Nach der Unterbrechung des Siedens läßt man die Flüssigkeit sich noch kurze Zeit im Kessel klären, ehe man sie abzieht. Die auf dem Strohfilter sich ansammelnden Fremdstoffe (Haare, Haut- oder Knochenteile, Kalkseife, Kalk usw.) finden als Düngemittel Verwendung.

Diesem früher ausschließlich im Gebrauch gewesenen Leimsiedeverfahren haften mehrere schwerwiegende Mängel an, die im Laufe der letzten Jahrzehnte zur Schaffung wesentlich vervollkommneter Apparaturen und zur Einführung verbesserter Arbeitsweisen den Anlaß gegeben haben. Als solche Verbesserungen sind zu nennen die Ersetzung der Feuerheizung durch Dampfheizung, die beschleunigend wirkende Anwendung eines geringeren Ueberdrukkes zur Umwandlung des Kollagens in Glutin an Stelle der Aufschließung unter gewöhnlichem Luftdruck, die Einführung des kontinuierlichen Betriebes unter Benützung des Gegenstromprinzips, wodurch nicht nur die erforderliche Dauer der Aufschließungs- und Lösungsarbeit wesentlich verkürzt, sondern auch eine vereinfachte und ausgiebiger gestaltete Trennung der Leimlösung vom entleimten Gute erzielt wird. Endlich sei noch auf die Anpassung der neueren Apparaturen an die Verhältnisse des Großbetriebes hingewiesen. Diesen Anforderungen genügt die oben geschilderte S c h i r m ' s c h e Apparatur in vollem Maße.

In einer neueren Patentschrift (D.R.P. 33849) K. N i e s s e n's ist seltsamer Weise von der Anwendung der Luftdruckverminderung zur Aufschließung des Leimgutes die Rede, während man bis jetzt den Ueberdruck als beschleunigendes Agens benutzt hat. Nach der Patentschrift besteht das Verfahren darin, daß das Auslaugen der Knochen systematisch in einer Batterie von Extraktoren, und zwar in jedem einzelnen Extraktor zunächst mittels Dampf unter „Vakuum“ und darauf durch heißes Wasser erfolgt, das von einem Extraktor zum andern gedrückt wird, bis ein bestimmter Sättigungsgrad erreicht ist, und das hierbei einesteils den an den zerkleinerten Knochen haftenden, durch die Dampfbehandlung gebildeten Leim aufnimmt, und andernteils selbst Leim aus den Knochenteilen auskocht. Zweckmäßig bemißt man in dem mit frischem Leimgute gefüllten Extraktor die Extraktionsdauer das erste Mal nur kurz und verlängert sie mit jeder späteren Extraktion, um dadurch gleichmäßig gesättigte Leimbrühen zu erhalten. Die Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens ist ge-

kennzeichnet durch einen Vordämpfer, dessen Füllungsraum so bemessen ist, daß die aus ihm entwickelten Dämpfe ausreichen, um für jeden Extraktor der Reihe nach eine Füllung Auslaugungsflüssigkeit zu erwärmen, und dessen Heizflächen so angeordnet sind, daß die Verdampfungsdauer der einzelnen, zur Erwärmung je einer Füllung Auslaugungsflüssigkeit notwendigen Teilflüssigkeitsmengen ständig zunimmt. Der Vordämpfer ist mit den einzelnen Extraktoren, einem Kondensator und einem Sammelbehälter derart verbunden, daß die aus ihm entwickelten Dämpfe zu-

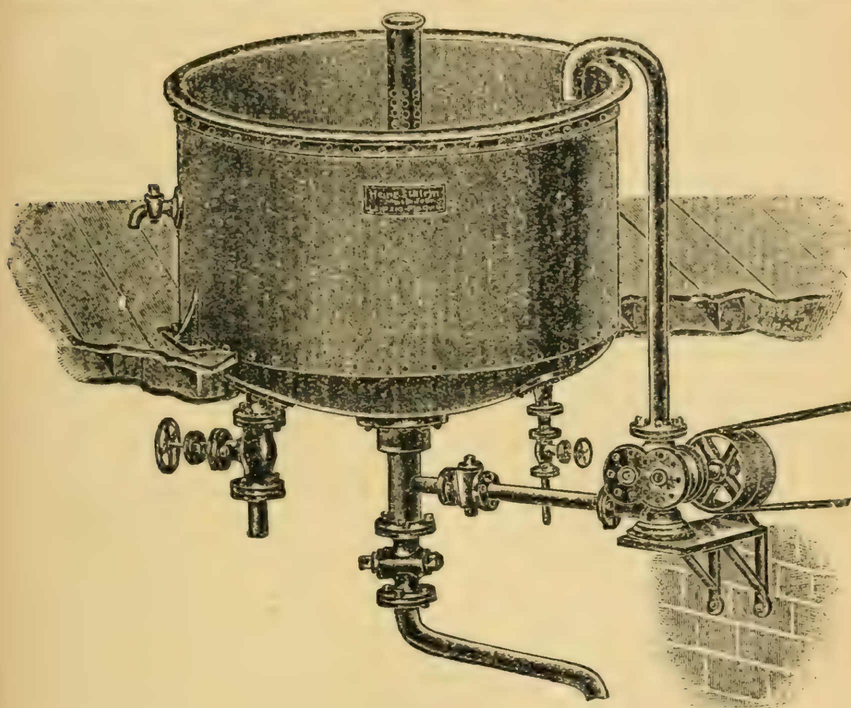


Fig. 9

nächst dem betreffenden Extraktor zugeführt und nach erfolgter Extraktion im Kondensator gekühlt werden, worauf das erhitzte Kühlwasser zugleich mit dem Kondensat aus den verdichteten Dämpfen in das Sammelgefäß eintritt.

Soweit die Patentschrift, deren Inhalt — abgesehen von dem hinsichtlich seiner Wirkung zweifelhaften Momente der Luftdruckverminderung — nicht gerade den Eindruck erweckt, als ob hier ein wesentlicher technischer Erfolg erzielt sei.

Einen einfachen Dampfkochkessel mit Doppelwandung, der sich besonders bei der Verarbeitung der Hautabfälle und des Osseins auf Gelatine bewährt hat, stellt Fig. 9 dar.

Die Innenwandung wird, um eine Verunreinigung der Brühe durch Eisen zu verhüten, vernickelt. Im Uebrigen ist die Einrichtung eine ähnliche, wie die oben (S. 66/67) geschilderte. Ueber den eine flachkonische Form besitzenden Boden des Kessels ist ein Siebboden angebracht, auf dem das Leimgut liegt. Findet die Erhitzung nicht durch einen Dampfmantel, sondern mittels Heizschlange

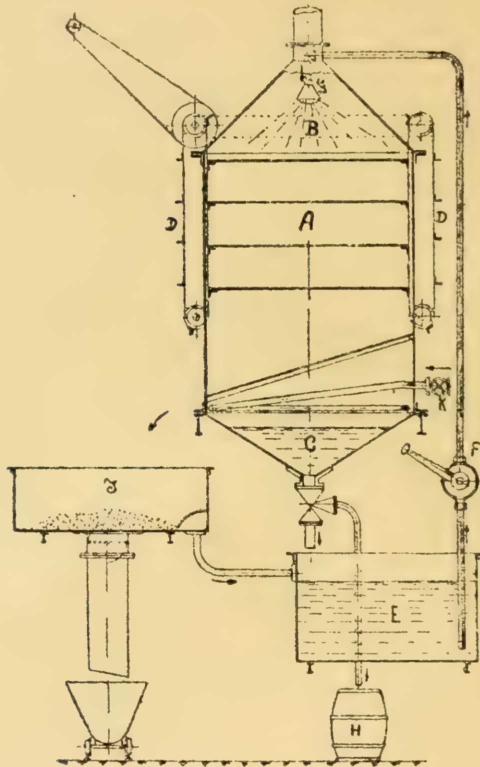


Fig. 9

statt, so dient ein aus durchlochtem Blech hergestellter Einhängekorb zur Aufnahme des Leimgutes. Zur Verhütung einer Ueberhitzung der Brühe und zur Erzielung möglichst gleichmäßiger Erwärmung und Lösung des Leimes läßt man mittels einer Zirkulationspumpe die Leimbrühe unten absaugen und oben wieder zuführen.

G. Jllert (D.R.P. 333675) hat einen Entleimungsapparat für die Leimgewinnung aus Hautabfällen konstruiert.

In einem rechteckigen Hauptbehälter werden mit dem Leimgute beschickte Siebbleche durch die seitliche Oeffnung einer Dunsthaube eingeführt. Auf den Ansätzen einer Stahlgurte liegend werden sie an diesen langsam abwärts befördert. Während dieser Zeit wirkt der zugeführte Wasserdampf auf das Leimgut lösend ein. Das den Leim in Lösung haltende Kondenswasser tropft in den Konus des Extraktionsbehälters und läuft kontinuierlich ab. Besitzt die Leimlösung noch nicht die gewünschte Konzentration, so wird sie mittels einer Pumpe und einer Brause über frisch zugeführtes Leimgut gesprüht, bis ihr Leimgehalt den erfahrungsmäßig zu stellenden Anforderungen entspricht. Die das entleimte Gut enthaltenden Siebbehälter gelangen im unteren Teile des Extraktionsbehälters auf eine schiefe Ebene und werden dann selbsttätig einem Reinigungsbehälter zugeführt, aus dem die ihm noch anhaftende Leimlösung abläuft. Ob diese Entleimungsvorrichtung im Betriebe zufriedenstellend arbeiten wird, darüber können nur in der Praxis angestellte Versuche Auskunft geben.

Ein eigenartiges Entleimungsverfahren hat Plausons-Forschungsinstitut (D.R.P. 344233) in dem Bestreben, für die Kolloidmühle neue Verwendungsgebiete zu schaffen, in Vorschlag gebracht. Die vorzerkleinerten Knochen, Haut- oder Fischabfälle werden mit Wasser und geringen Mengen sauerstoffreicher Verbindungen in einer sehr schnell laufenden Schlagkreuzmühle (Kolloidmühle) unter erhöhtem Dampfdruck (nicht über 1.8 Atm.) zur Erzielung einer kolloidalen Dispersion (feinsten Zerteilung) behandelt. Hierauf führt man die gewonnene Leimbrühe durch kurzes Mischen mit einer fettlösenden Flüssigkeit („Tri", Benzin, Benzol usw.) in der Kolloidmühle in den Emulsionszustand über und scheidet diese dann auf bekanntem Wege. Man erhält so eine von Fett, Eiweiß und andern Fremdstoffen freie Leimlösung. (Chem. Zentralbl. 1922, II, 210).

Eine irgendwie eingehendere Beschreibung der von zahlreichen Erfindern in Vorschlag gebrachten, meistens nicht gerade besonders vertrauenswürdigen Entleimungsverfahren und -apparaturen würde zu weit führen. Hier müssen kurze Angaben genügen. F. Heller Oesterr. Pat. Anm. 5625/1907 setzt das Leimgut vor der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf dem Einflusse einer starken Verminderung des Luftdruckes aus. — Hilbert und die Bayrische Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate (D.R.P. 168304) haben eine teilweise mit einem Siebboden ausgerüstete, mit Druckluft betriebene Entleimungstrommel konstruiert. — O. Schneider (D.R.P. 191553) bringt einen Apparat in Vorschlag, in dem das mehl- oder griesförmige Leimgut in dünner Schicht auf Sieben ausgebreitet und abwechselnd der

Einwirkung von Dampf und heißem oder überhitztem Wasser ausgesetzt wird. — J. Lehmann (D.R.P. 218442) sucht schnelles Entleimen des Leimgutes durch Anwendung einer ununterbrochen rotierenden archimedischen Schraube aus Drahtgeflecht zu erzielen. — L. Dörner (D.R.P. 218487) bläst vor der Entleimung die Fäulnisstoffe und Ammonverbindungen mittels Wasserdampf ab, jedenfalls ein Verfahren, das weder originell ist, noch, den angegebenen Zweck erreichen kann. — Ch. M. Zimmermann (Usamerik. Pat. 961569/70) hat einen Konverterapparat für die Leimsiederei konstruiert. — E. Dorenburg (D.R.P. 239676) bringt eine Apparatur in Vorschlag, mittels deren in systematischer Batteriearbeit erst kaltes Wasser zur Reinigung des Leimgutes, dann Dampf zur Umwandlung des Kollagens in Glutin und schließlich warmes Wasser zur Lösung des Leimes zur Einwirkung kommt. — L. Thiele (Usamerik. Pat. 989826) übersprüht das in einem fein perforierten Behälter befindliche Leimgut erst mit Wasser und dann mit überhitztem Dampfe. Die Leimbrühe fließt in eine unter dem perforierten Behälter befindliche heizbare Kammer und gelangt nach Passierung eines Filters durch ein Siphonrohr zum Konzentrierungsapparate. — C. v. Girsenwald (D.R.P. 242150) dämpft das Leimgut kurze Zeit (10 bis 15 Minuten) bei hohem Druck (2½ bis 3 Atm.) und vermindert dann den atmosphärischen Luftdruck weitgehend, damit sich die Poren des Leimgutes (Knochen) mit konzentrierter Leimlösung füllen; erst nach einiger Zeit erfolgt die übliche Auslaugung des Gutes. — G. Upton (Usamerik. Pat. 166 3229) empfiehlt einen Dämpfer für die Leimerzeugung aus Hautabfällen mit rotierender Trommel. — A. Löw und E. Fischer (Usamerik. Pat. 1086149) behandeln die zu entleimenden Knochen erst mit gespanntem Dampf unter einem Ueberdruck von 3 Atm., lassen dann starke Druckverminderung zur schnellen Verdampfung des kondensierten Wassers und schließlich zur völligen Lösung der Leimsubstanz Dampf unter vermindertem Druck einwirken. Auf 3 Atm. gespannter Wasserdampf wirkt stark hydrolysierend, gibt also bei längerer Einwirkung einen Leim von geringer Gelatinierungsfähigkeit und Klebkraft. — O. Ruf D.R.P. 286100) empfiehlt eine kontinuierlich arbeitende, systematische Anordnung von Dämpfbehältern und zwischengeschalteten Pressen, bei der im Verlaufe des Entleimungsvorganges das Leimgut mehrmals im heißen Zustande einer Pressung unterworfen wird, so daß es schließlich die Brikettform erhält. — Fr. H. Tunnell (Usamerik. Pat. 1364904) bringt ein Entleimungsverfahren in Vorschlag, bei dem örtliche Erhitzung bewirkt, daß in inniger Berührung mit dem Leimgute ein Kreislauf des Lösungsmittels

stattfindet. — C. Collard (Engl. Pat. 166896) behandelt das Ossein in bekannter Weise nach dem Gegenstromprinzip in einer Batterie von Dämpfern. — Einen Universalapparat zur Entfettung von Knochen und Häuten mittels Benzin, Beseitigung des Fettlösungsmittels, Reinigung des entfetteten Gutes, Lösung des Leimes, Trocknung und Mahlung des Rückstandes empfiehlt Harger (Chemiker-Ztg., Rep. 1906, 348). — Hewitt gewinnt Leim durch Behandlung der Hautabfälle mit einer Schwefligsäurelösung die Kalziumphosphat und -sulfit enthält, unter Fällung des Kalkes (Chemiker-Ztg. 1904, 89). — Sadikoff (D. R. P. 168872) benutzt Monohalogenessigsäure zum Aufschließen des Leimgutes (Chemiker-Ztg. 1906, 276).

Für diejenigen Leser, die sich durch das Studium der Patentschriften eingehender über die im Laufe der letzten Jahrzehnte in Vorschlag gebrachten Entleimungsverfahren und -apparaturen unterrichten wollen, sei hier noch eine Zusammenstellung der Patentnummern unter Beifügung von Quellenangaben angefügt.

D.R.P. 168304 (Hilbert u. die Bayer. Akt.-Gesell. f. chem. u. landw.-chem. Produkte Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 628). D.R.P. 191553 (Schneider Chemiker-Zeitung, Repert. 115). Oestr. Pat. Anm. 5625/1907 (F. Heller Chemiker-Ztg., Repert. 1909, 495). D.R.P. 218442 (J. Lehmann Chemiker-Ztg., Repert. 1910, 111). D.R.P. 21 8477 (L. Dörner Chemiker-Zeitg., Repert. 1910, 208). Usamerik. Patent 961659/70 (Ch. M. Zimmermann Chemiker-Ztg. 1910, 778). D.R.P. 239676 (E. Dorenburg Chemiker-Ztg., Repert 1911, 598). Usamerik. Pat. 989826 (L. Thiele Chemiker-Ztg., Repert. 1911, 480). D.R.P. 242150 (C. v. Girsewald Chemiker-Ztg. Repert. 1912, 62). Engl. Pat. 10373/1922 (J. M. Meil Chemiker-Ztg.. 1912, 1090). Ital. Pat. 356 6/114021 (Chemische Düngerfabrik Vogtmann & Co. Chemiker-Ztg. 1912, 528). Franz. Pat. 436297, Zusatz 17134/5 (Perkin Glue Co. Chemiker-Ztg. 1913, 567). Usamerik. Pat. 1663229 (G. Upton Chemiker-Zeitung, Repert. 1913, 414. Usamerik. Paten 1076149 (A. Löw & E. Fischer Chem. Ztg., Repert. 1914, 347). D.R.P. 286100 (O. Ruf Chemiker-Ztg., Repert. 1915 359). Usamerik. Patent 1363481 und 1364904 (Fr. H. Tunnell Chem. Zentralbl. 1921, II, 451). D.R.P. 333675 (G. Jllert Chem.-Ztg., Repert. 1922, 122). Engl. Pat. 166896 (C. Collard Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1144). Franz. Pat. Pat. 514327 (O. Röhm Chem.-Ztg. 1921, 907). D.R.P. 344238 (Plausons Forschungsinstitut Chem. Ztg. 1921, 1048).

Ueber die Frage, ob man die auf Fett, Leim und phosphorsauren Kalk zu verarbeitenden Knochen mittels Extraktion durch flüchtige Lösungsmittel oder mittels „Dämpfen" entfetten solle, hat sich neuerdings W. Lenz geäußert. Er

meint, daß das einfachste und reinlichste Verfahren in der Behandlung der Knochen in geschlossenen eisernen Gefäßen (Autoklaven) bestehe, und zwar unter einem Drucke von 2.5 bis 2.7 Atm. Das sich bei Anwendung eines solchen Druckes leicht abscheidende Fett besitze bei Verarbeitung frischer Knochen ein schwach gelbliches Aussehen, einen angenehmen Geruch und einen reinen Geschmack und sei ohne weitere Verarbeitung oder Reinigung zum menschlichen Genuß geeignet. Der bei der jenem Druck entsprechenden Temperatur von 130° C gewonnene Leim besitze eine gute Klebkraft, eine Peptonisierung — gemeint ist wohl die Hydrolysierung — finde bei dieser Temperatur nicht statt. Bei der großen Anzahl der über das Reich verteilten Knochenverwertungsanlagen mit Autoklavenbetrieb sei die Möglichkeit einer raschen Verarbeitung der Knochen gegeben, was während der warmen Jahreszeit wegen der ihnen anhaftenden, zur Fäulnis neigenden Stoffe von größter Bedeutung sei. Auch auf den Vorteil der Sterilisierung des Fettes durch den gespannten Dampf wird hingewiesen. Demgegenüber sei die Entfettung der Knochen mittels Extraktion durch flüchtige Lösungsmittel mit einer Reihe von Mängeln behaftet, die dieses Verfahren in einem wesentlich ungünstigerem Lichte erscheinen lassen, als die Fettgewinnung durch Dämpfung. Extraktionsanlagen, wie sie hier in Frage kommen, gebe es verhältnismäßig nur wenige, so daß die so wünschenswerte Möglichkeit einer schnellen Verarbeitung des Knochengutes recht gering sei, und eine Schädigung der Beschaffenheit des Fettes durch faulende Stoffe kaum vermieden werden könne. Da die Fettlösungsmittel nicht nur das Fett, sondern auch andere färbende Anteile aus dem Knochengute auszögen, sei das „Extraktionsfett nicht nur viel dunkler, sondern auch unreiner als das „Dämpffett“, und man müsse ersteres, um es letzterem im Aeußeren gleichwertig zu machen, erst raffinieren und bleichen; aber auch dann sei es für Speisezwecke häufig ungeeignet, da die Raffination vielfach nicht sachgemäß ausgeführt werde. Dazu komme, daß das Preisverhältnis zwischen dem in der Technik und dem in der Nahrungsmittelindustrie verwandten Fette (?) für den Produzenten des Knochenfettes einen Anreiz bilde, nicht letzteres, sondern ersteres auf den Markt zu bringen, infolge dessen dann große Fettmengen, die der Volksernährung hätten dienen können, anderweitige Verwendung fänden. Endlich wird noch auf die umständliche Arbeitsweise des Extraktionsverfahrens hingewiesen, die besonders auch dadurch bedingt wird, daß man das entfettete Leimgut erst wieder einem Dämpfverfahren unterwerfen muß, das eine ähnliche Apparatur und annähernd

den gleichen Arbeitsaufwand erfordert, wie die in einer Operation durchgeführte Entfettung und Entleimung. Auch müsse das entleimte Knochenmehl, um als „Futterkalk" Verwendung finden zu können, sehr sorgfältig vom Fettlösungsmittel befreit werden. Das Alles seien Unzuträglichkeiten, die sehr zu Gunsten des Dämpf- und zu Ungunsten des Extraktionsverfahrens sprechen.

Man kann nicht behaupten, daß die vorstehenden Ausführungen sehr überzeugend sind, sie ermangeln der Objektivität. Betrachtet man die ganze Sachlage vorurteilsfrei, so kommt man zu folgender Auffassung. Wird das Hauptgewicht auf die Erzielung eines Fettes von möglichst einwandfreier Beschaffenheit gelegt, so verdient das Dämpfverfahren den Vorzug; bildet aber der Leim das Hauptprodukt, das Fett gleichsam ein Nebenprodukt, so wird sich die Anwendung des Extraktionsverfahrens empfehlen. Bei der Benützung des Dämpfverfahrens befindet man sich nämlich einem sehr schwierig zu meisternden Dilemma gegenüber; wendet man hohen Druck (2.7 bis 2.8 Atm.) und entsprechend hohe Temperatur (130° C) an, so erleidet die Gelatinierungsfähigkeit und wohl auch die Klebkraft des Leimes empfindliche Einbuße; dämpft man dagegen bei geringerem Druck und niedrigerer Temperatur, so ist die Trennung zwischen Fett und Leimbrühe ungenügend, wie denn überhaupt diese Trennung nicht so glatt vor sich geht, wie es nach den Lenz'schen Ausführungen den Anschein hat. Uebrigens wird von der Verarbeitung unentfetteten Leimgutes nach dem Dämpfverfahren weiter unten, bei Besprechung der Kadaververwertung noch ausführlich die Rede sein.

2) Die Klärung und Bleichung der Leimbrühe.

Die Klärung der Leimbrühe ist recht schwierig, nicht nur deshalb, weil es sich um die Abtrennung sehr kleiner Teilchen handelt, sondern in erster Linie wegen der kolloiden Beschaffenheit der Leimlösung, die zu dem unerwünschten Dilemma führt, daß man bei Benützung feinporiger Filtrationsmembranen mit deren geringen Durchlässigkeit für die Leimlösung zu kämpfen hat, während relativ großporige Membranen die auszuscheidenden Partikelchen nicht zurückhalten. Aus diesen Ursachen hat sich auch die Verwendung von Filterpressen nicht bewährt. Man ist aber mit Erfolg bestrebt gewesen, Filtriervorrichtungen zu konstruieren, die sich den angeführten eigenartigen Verhältnissen einigermaßen anpassen, und hat den Kunstgriff angewandt, durch Zusatz geeigneter Chemika-

lien, wie z. B. Alaun, ein Zusammenballen der feinsten Schwebestoffe zu größeren Aggregaten herbeizuführen.

Zunächst seien die „Union-Schalenfilter“ der Unionwerke A. G. in Mannheim erwähnt, bei denen die zweckmäßigerweise zuvor mit Alaun versetzte (vorgeklärte) Leimlösung durch Papierbrei filtriert wird. Als Vorzüge dieser Filtriervorrichtung führt man an die Zurückhaltung kleinster Teilchen, geringe Druckbeanspruchung, weil die Filterschichten nur eine mäßige Pressung erfordern, die wagrechte Einsetzung der Schalen, so daß ein Sacken der Filterschichten ausgeschlossen ist, die bequeme Reinigung, da nur große, runde, leicht zugängliche Kanäle vorhanden sind, das rasch zu ermöglichende Einlegen der Schalen mit Hilfe einer schnell wirkenden Presse ohne Spindel, und die Möglichkeit, die Filterfläche durch Zufügung neuer Schalen zu vergrößern.

Ferner benutzt man Schwemmfilter, wie sie zum Filtrieren alkoholischer Getränke Verwendung finden. Die Firma Heinrich Schirm in Leipzig hat für die Zwecke der Filtration von Leim- und Gelatinelösungen eine konstruierte Filtriervorrichtung. Die als Filterstoff dienenden Zellulosekuchen formt man in einem besonderen Apparate und bringt sie dann zwischen die Filterplatten. Das Filter wird zunächst mit heißem Wasser angewärmt, dann führt man ihm die auf 80 bis 90 °C erhitzte, unter einem Drucke von 0.5 Atm. stehende Leimbrühe zu. Nach Beendigung der Filtration verdrängt man die der Filtermasse anhaftende Leimbrühe durch heißes Wasser, wäscht dann den zu einem Brei verrührten Filterstoff aus und bringt ihn wieder in Kuchenform.

In Frankreich steht vielfach ein als Filter „Philippe“ bezeichneter Apparat in Gebrauch, dessen Einrichtung die Figur 10 a bis 10 b veranschaulichen. Er besteht aus einem oblong gestalteten eisernen oder kupfernen Behälter mit dachförmigem Boden und ist auf einem transportablen Rahmengestelle montiert. Der Deckel ist mit Längsschlitzen versehen zur Einführung der Filterelemente. Diese bestehen aus viereckigen, engen, mit Drahtnetz E bespannten Rahmen D, über die ein Beutel aus Filtertuch gezogen wird. Der obere Rand des Filterbeutels, der durch den Drahtnetz-(Sieb-)Behälter gespannt gehalten wird, ist gekräuselt und mit einer hohlen Kappe versehen, deren Kragen oder Randleiste G den oberen gekräuselten Rand des Filterbeutels zusammendrückt, derart, daß dieser Rand sich zwischen dem inneren Rande des Drahtnetzes und dem Kappenkragen befindet und durch eine Schraubenmutter H abgeschlsosen wird. Von jeder Kappe führt ein Schnabelrohr zur Sammelrinne K, die das von sämtlichen Filterelementen gelieferte Filtrat aufnimmt.

Die Brühe unmittelbar aus den Dämpfern mit Hilfe des Dampfdruckes dem Filter zuzuführen, empfiehlt sich nicht, da die unter erheblichem Druck erfolgende Filtration in diesem Falle kein befriedigendes Ergebnis liefert. Zweckmäßiger ist es, die Brühe aus einem 2.5 bis 3 m über

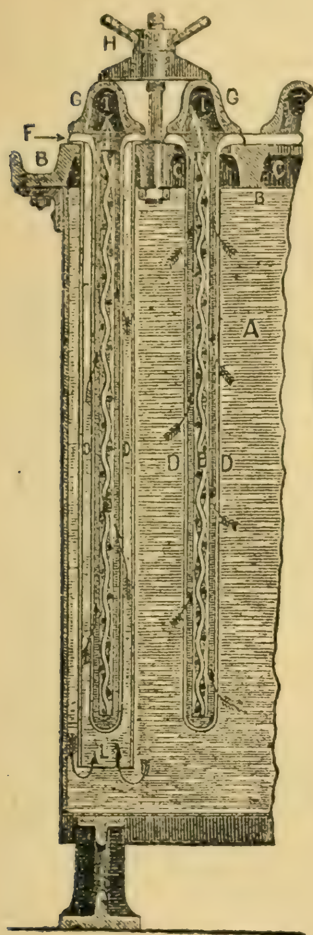


Fig. 10a

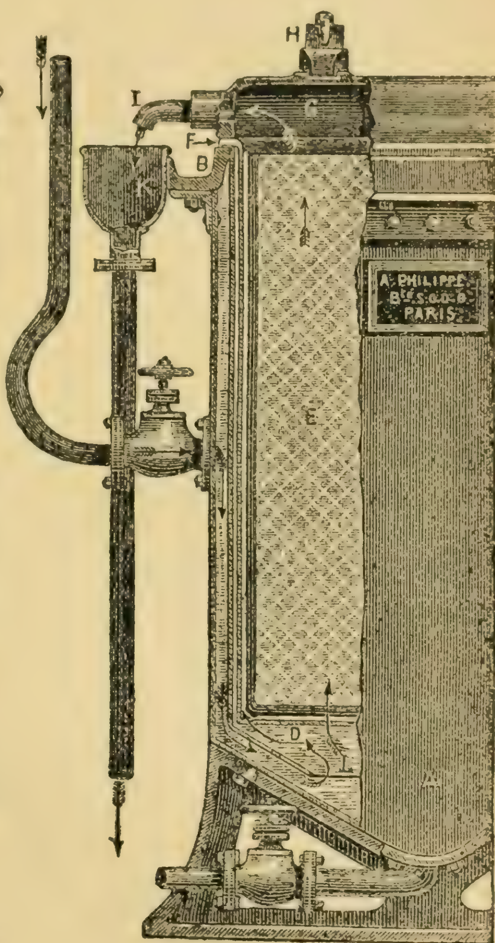


Fig. 10b

dem Filter befindlichen Zwischengefäße zu entnehmen, denn die Filtration geht um so besser vor sich, je gleichmäßiger die Zuführung der Flüssigkeit zum Filter ist. Die Brühe füllt den Behälter A an, filtriert in das Innere der Filterbeutel, steigt in die Kappen hinein und fließt durch das Schnabelrohr in den Sammelbehälter. Die zurückge-

haltenen Fremdstoffe bleiben an der äußeren Oberfläche der Filterbeutel haften oder sinken zu Boden. Die zu filtrierende Brühe soll nicht über 20 % Leim enthalten. Um eine Abkühlung der Brühe zu verhüten, läßt man durch eine im unteren Teile des Filtrationsbehälter befindliche Heizschlange heißes Wasser zirkulieren.

Nach Beendigung des Filtrationsvorganges nimmt man die Kappen los, zieht die Filterelemente heraus und wäscht das Filtertuch ab. Zuvor läßt man natürlich die im Filtrationsbehälter verbliebene unfiltrierte Brühe ablaufen und führt sie dem oberen Zwischengefäße wieder zu. Bei der Wahl des Filtertuches muß man sehr umsichtig und sorgfältig verfahren, um die beiden Klippen zu großer und zu kleiner Porenweite zu vermeiden, da in einem Falle die Abscheidung der Fremdstoffe ungenügend bleibt, und im andern der Filtrationsvorgang in's Stocken gerät. Diese Filtrationsvorrichtung wird in sehr verschiedenen Größen, von 1 bis 40 Quadratmeter Filterfläche gebaut.

An die Stelle dieser physikalischen Klärung der Brühe tritt auch wohl die chemische, die aber nicht selten ungünstig auf die wichtigen Eigenschaften des Leimes einwirkt; jedenfalls besitzt die Ansicht, daß heller, klarer Leim dem dunkeln, trüben vorzuziehen sei, keine allgemeine Gültigkeit. Die Gelatinierfähigkeit ist allerdings bei dem hellen und klaren Gelatineleim, wie bei der Gelatine größer als bei den eigentlichen Leimsorten, doch ist das nicht auf die Klärung und Bleichung, sondern auf die sorgsame Auswahl des zu verarbeitenden Leimgutes und die bei dessen Verarbeitung beobachteten Vorsichtsmaßregeln zurückzuführen.

Von den in Vorschlag gebrachten zahlreichen Klärungs- und Bleichungsmitteln, wie Alaun, Aluminiumsulfat, Natriumbichromat, Kaliumpermanganat (übermangansaures Kali), Wasserstoffsuperoxyd, Oxalsäure, Zinkstaub, Kasein usw.), die teils oxydierend, teils reduzierend wirken sollen, haben sich nur wenige bewährt. Von dem bekannten französischen Leimfachmanne V. Cambon werden folgende Verfahren als empfehlenswert bezeichnet. Man löst so viel Dikalziumphosphat (das „Präzipitat" des Handels) in einer Schwefligsäurelösung von 5° Bé, daß eine Salzlösung von 12° Bé entsteht. Von dieser setzt man 100 Teilen der 18 % Leim enthaltenden und auf 85° C erwärmten Brühe 3 bis 4 Teile zu und rührt das Gemisch zehn Minuten lang lebhaft durch. Es findet dann eine Entwicklung von Schwefligsäure statt, während Kalziumphosphat und -sulfat ausfallen. Man fährt mit dem Durchrühren noch einige Zeit fort und setzt dann etwas Kalkmilch oder entleimtes Knochenmehl zu, um die völlige Ausfällung des

Kalziumphosphats sicherzustellen. Hierauf überläßt man das Gemisch der Ruhe. Die sich flockenartig abscheidenden Salze reißen dann die ursprünglich in der Brühe enthaltenen Fremdstoffe mit zu Boden, so daß nach Verlauf einiger Stunden völlige Klärung erfolgt.

Das zweite Verfahren besteht darin, der Brühe 2 bis 4% einer 5° Bé spindelnden Lösung von Monokalziumphosphat (saurem phosphorsaurem Kalk) oder von Phosphorsäure zuzusetzen und dann unter lebhaftem Rühren des auf 80°C erwärmten Gemisches eine zur Bildung von Trikalziumphosphat gerade hinreichende, also genau bemessene Menge Kalkmilch hinzufügen. Das ausfallende Trikalziumphosphat reißt ebenfalls die Fremdstoffe der Brühe mit zu Boden. Man muß sich dann durch eine geeignete Prüfung — Zusatz von Phosphorsäure einerseits, von Kalkwasser andererseits — überzeugen, ob die Brühe weder Kalk noch Phosphorsäure enthält, und ferner davon, ob sämtliche suspendierten Fremdstoffe ausgefüllt sind.

Den weitaus größten Teil der geklärten Brühe kann man durch einfache Dekantierung vom Bodensatze trennen, diesen führt man mit dem Reste der Brühe in ein enges, hohes Gefäß über, trennt nach einer kurzen Absitzdauer nochmals die geklärte Brühe vom Bodensatze durch Dekantierung, wäscht letzteren mit heißem Wasser aus und trennt das Trikalziumphosphat vom leimhaltigen Wasser, das man an geeigneter Stelle wieder dem Betriebe zuführt, durch Filtration. Das Trikalziumphosphat findet als Düngemittel Verwendung.

Von sonstigen zur Klärung und Bleichung der Brühe empfohlenen Verfahren seien noch folgende angeführt. Nach Thiele's Angabe soll man die Brühen nach Maßgabe ihres Säuregehaltes mit Alaun oder Kalkmilch versetzen. Geschwefelte Brühen sollen schwach sauer bleiben. Inwiefern eine Beziehung besteht zwischen dem Säuregehalte und dem Alaunzusatze, bleibt unklar. Die Temperatur der zu klärenden Brühe soll 70 bis 80°C betragen. Läßt sich eine Brühe nicht klären, so verarbeitet man sie durch Zusatz von Schwerspat auf sog. russischen (undurchsichtigen) Leim. Zur Erhöhung der Haltbarkeit dünner Leimbrühen setzt man ihnen Borax (1 : 200), Formalin (1 : 10000) oder, indessen weniger empfehlenswert, Karbolsäure (1 : 1000) zu; auch Borsäure und Salizylsäure finden Verwendung.

L. Dawidowsky empfiehlt den Zusatz von Alaun oder schwefelsaurer Tonerde, und zwar auf 100 cbm 100 g Alaun, zur Abtrennung eiweißartiger und anderer organischer Fremdstoffe, sowie des Kalkes, dessen völlige Ausfällung die Beigabe einer geringen Menge Oxalsäure erfordert. Ferner läßt sich — allerdings unter Preisgabe von Leimsub-

stanz — durch Fällung von etwas Glutin mittels Gerbstofflösung eine Klärung der Brühe erzielen. E. Bergmann warnt entschieden vor Anwendung des Alauns und Aluminiumsulfates zur Klärung der Brühe, da die Aluminiumsalze gleich dem Formaldehyd härtend auf den Leim wirken, so daß die Benutzung dieser Klärmittel eine Verringerung des Quellungs- und Klebvermögens, wie auch der Elastizität der Gallerten im Gefolge hat. Dieser Warnung gegenüber sei bemerkt, daß sich bei vorsichtig bemessenem Zusatze der Aluminiumsalze jene schädliche Wirkung bis zur Unmerklichkeit verringern läßt.

Von den zur Entfärbung (Bleichung) der Brühe in Vorschlag gebrachten Verfahren hat in erster Linie die Behandlung mit Schwefligsäure Anwendung gefunden, wobei allerdings die Entsäuerung der gebleichten Brühe einige Schwierigkeit bereitet. Die sehr wirksame und bequeme Bleichung mit Wasserstoffsuperoxyd ist leider zu kostspielig. Die Entfärbung mittels Knochenkohle in systematisch geführter, kontinuierlicher Batteriearbeit kommt wohl nirgends mehr zur Ausführung, denn die hierbei erforderlich werdenden Nebenarbeiten, wie das Auswaschen und Wiederbeleben der Knochenkohle, die Aufarbeitung des abfallenden Leimwassers, die Entleerung und Füllung der Entfärbungszylinder, machen dieses Verfahren nicht nur zu einem recht umständlichen, sondern auch zu einem kostspieligen. Es mag übrigens bemerkt werden, daß manchmal auch kolloidal gelöste, bezw. verteilte Metalle oder Metalloxyde, z. B. Eisen und Kupfer, als färbende Anteile in Frage kommen. In diesem Falle bleiben natürlich die gebräuchlichen Entfärbungsmittel wirkungslos; man muß dann schon zu einer komplizierten chemischen Behandlung seine Zuflucht nehmen oder mittels Schwerspat undurchsichtig gemachten Leim herstellen. Einen ungünstigen Einfluß auf die Klebkraft haben die färbenden Anteile natürlich nicht.

Grognot setzt der auf 80°C erwärmten Brühe 2.5‰ Kaliumpermanganat zu, läßt dieses einige Zeit einwirken und neutralisiert dann die alkalisch reagierende Leimlösung durch genau bemessenen Zusatz an Phosphorsäure.

Von Cooper-Hewitt wird empfohlen, der Brühe 1‰ eines frisch bereiteten, etwa gleichteiligen Gemisches von Kaseïn und Kalkmilch zuzusetzen, nach erfolgter Durchmischung mit verdünnter Phosphorsäure zu neutralisieren, und dann durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren Brühe und Bodensatz zu trennen.

H. Bornträger bleicht die Leimbrühe mit Wasserstoffsuperoxyd, bezw. mit Baryumsuperoxyd nach Zusatz von Schwefelsäure. — Die Badische Anilin- und Soda-

Fabrik erwärmt die Brühe mit den basischen Zinksalzen der Formaldehydsulfoxylsäure. — Widmer versetzt die Brühe mit 1 % Zinkstaub und 1 % Oxalsäure. Auch Zinnchlorür wird als wirksames Entfärbungsmittel empfohlen. — R. W. Mumford (Engl. Patent 634011) bleicht die Brühe mit einer porösen vegetabilischen Kohle, die man durch schwache Verkohlung vegetabilischer Stoffe erhält, so daß sie noch die ursprüngliche Struktur der Vegetabilien erkennen läßt. — Ferner seien noch folgende Erfindungen kurz registriert: Siegfried (D.R.P. 177625 und 185862) sucht die Beseitigung der trüben Leim gebenden Eiweißstoffe durch Behandlung der Brühe mit Ammoniak und Filtration zu erreichen (Chemiker-Ztg., Report. 1906, 418. 1907, 354). — Zur Geruchlosmachung von Leimbrühen leitet man nach dem an Plausons Forschungsinstitut erteilten D.R.-Pat. 344632 Gase hindurch, denen man einen Zusatz von solchen Chemikalien (Formaldehyd, Ameisensäure und Phenole) gibt, die Kondensationsprodukte liefern; schließlich schickt man noch längere Zeit einen kräftigen Luftstrom durch die Brühe (Chem. Zentralbl. 1922, II, 210).

3. Das Einengen (Konzentrieren) der Leimbrühe.

Das Eindampfen der Leimbrühe, deren Leimgehalt durchschnittlich etwa 16 % beträgt, zu einer Brühe von 35 bis 40 % Leimgehalt, erfolgte in den handwerksmäßig betriebenen Leimsiedereien über freiem Feuer in offenen Kesseln. Die fortschreitende Technik führte dann zur Einführung des Dampfbetriebes auch auf diesem Gebiete; an die Stelle der feuerbeheizten Kessel traten solche mit Dampfmantel oder kupferne Pfannen mit Dampfheizschlange. Als weiterer Fortschritt sind die mit rotierendem Heizkörper ausgerüsteten Verdampfungsapparate zu nennen. Den Gipfel dieser Entwicklungsreihe aber bilden die „Vakuumverdampfer", bei denen also durch Verminderung des Luftdruckes die in der Zeiteinheit bei einer gegebenen Temperatur verdampfende Wassermenge eine wesentliche Vergrößerung erfährt. Als besondere Gruppe sind dann noch die Apparate zu erwähnen, bei denen die verdampfende Oberfläche der Brühe dadurch beträchtlich vergrößert wird, daß man sie als Schaum oder dünne, die Röhrenwandung auskleidende Schicht in einem Röhrenbündel in die Höhe steigen läßt.

Ein für kleine Betriebe geeigneter Verdampfungsapparat mit rotierendem Heizkörper Schirm'scher Konstruktion besteht

aus einer offenen Mulde mit rotierender Heizschlange, in die der Dampf achsial durch die hohle Welle eingeführt wird. Die Anordnung ist so getroffen, daß die Wärme von der ganzen Oberfläche der Heizschlange gleichmäßig ausstrahlt, und daß eine weitgehende Ausnutzung der Heizkraft des Dampfes stattfindet, er also völlig kondensiert wird. Durch die Rotation der Heizschlange wird die Brühe nicht nur unausgesetzt in mischender Bewegung erhalten, sondern auch infolge ihres Haftens an den Röhren in dünner Schicht zum Verdampfen gebracht; es findet also eine Vergrößerung der verdampfenden Oberfläche statt. Die rotierende Bewegung des Heizkörpers bringt ferner den Vorteil mit sich, daß keine örtliche Ueberhitzung stattfinden kann, daß mithin die Temperatur, die das an irgend einer Stelle in die Leimbrühe eingesenkte Thermometer anzeigt, an keiner Stelle überschritten wird. Der Apparat wird in fünf Größen gebaut, nämlich von 0.75 bis 3 cbm Inhalt, 115 bis 350 Kilo Dampfverbrauch und 75 bis 500 kg stündlicher Wasserverdampfung.

Was nun die Leistungsfähigkeit der sog. „Vakuumverdampfer" betrifft, so unterrichtet hierüber folgende von L. Thiele angestellte Berechnung der in Betracht zu ziehenden Daten. Der Rechnung sind folgende Annahmen zu Grunde gelegt: Leimgehalt der einzudampfenden Brühe 13 %, der eingedampften Brühe 43 %; einzudampfen sind 20 cbm Brühe. Durchschnittlich überträgt 1 qm Heizfläche stündlich pro 1° Temperaturdifferenz in der Praxis 1000 Kalorien, beim Verdampfen von Leimbrühe unter Verwendung einer kupfernen Heizschlange aber nur 700 Kalorien. Erfahrungsgemäß lassen sich bei Verwendung gespannten Dampfes in einer offenen Pfanne mit 1 qm Heizfläche stündlich aus Leimbrühe 70 l Wasser verdampfen. Beim Eindikken von 20 cbm Brühe von 13 % auf 43 % sind 100.43 — 13 gleich 69.7 %, also rund 14000 l Wasser zu verdampfen. Besitzt die offene Pfanne eine Heizfläche von 20 qm, so vermag sie diese Arbeit unter Verbrauch von 20000 kg Dampf in 10 Stunden zu leisten.

Zur Verdampfung in „Vakuumapparaten" benutzt man im allgemeinen Rück- oder Abdampf, der aber natürlich auch einen gewissen Wert repräsentiert. Hier sollen der Rechnung folgende Annahmen zu Grunde gelegt werden. Temperatur des auf ½ Atm. Ueberdruck gespannten Rückdampfes 110° C, Senkung des Luftdruckes um 705 mm, was einer Siedetemperatur der Brühe von 40° C entspricht. Die Differenz zwischen der Temperatur des Heizdampfes und dem Siedepunkte der Brühe beträgt mithin 70° C, sie verteilt sich aber beim Zweikörperapparate auf zwei, beim

Dreikörperapparate auf drei Körper, beträgt hier also 35, bezw. 23.3 °C. Beim Zweikörperapparat wird der erste Körper mit Rückdampf geheizt, der Siedepunkt der Brühe beträgt ca. 75 °C, der entwickelte Dampf (die Brüden) dient zur Heizung der im zweiten Körper befindlichen Brühe, die bei ca 40 °C siedet. Beim Dreikörperapparate gestalten sich diese Verhältnisse folgendermaßen: Im ersten mit Rückdampf von 110 °C geheizten Körper siedet die Brühe bei ca. 87 °C, im zweiten mit den 87 °C heißen „Brüden" des ersten geheizten Körper beträgt der Siedepunkt der Brühe ca 63 °C; im dritten, der mit dem diese Temperatur besitzenden Brüdendampfe des zweiten Körpers geheizt wird, ca 40 °C. Unter sonst gleichen Bedingungen wird mithin das Temperaturgefälle zwischen Heizdampf und Siedepunkt der Brühe um so geringer je größer die Anzahl der hinter einander geschalteten Verdampfkörper ist.

Bezeichnet t_0 die Temperatur der in den Apparat eintretenden Brühe, die zu 75 °C angenommen wird, t^1 den Siedepunkt der Brühe in den verschiedenen Verdampfkörpern, t^2 die Temperatur des Heizdampfes in den verschiedenen Verdampfkörpern, C den Wärmetransmissionskoeffizient, bezogen auf 1 qm Heizfläche pro Minute und für 1 °C der Temperaturdifferenz $t^2 - t^1$ (C ist hier auf Grund der praktischen Erfahrung zu 16.666 WE angenommen), F die Heizfläche in Quadratmetern (F ist hier = 100 gesetzt), Q die Zahl der auf 1 qm und 1 Minute transmittierten Wärmeeinheiten = $100\,(t^2 - t^1)$, $\lambda - t^0$ die Wärmemengen, die erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 0° unter konstantem Druck in Dampf von t^1 Temperatur zu verwandeln, in Wärmeeinheiten ausgedrückt = $(606.5 + (305\ t^1)) - 75$, r die bei der Kondensation des Dampfes im Heizraum abgegebene Wärme = $607 - (0{,}708 \,.\, t^2)$, D das Gewicht des im Heizraum kondensierten Heizdampfes in kg, W das Gewicht des an der Heizfläche des Verdampfers verdampften Wassers in kg, so hat man die Gleichungen $Q = Dr$, also $D = \frac{Q}{r}$ und $Q = 100 \times 16.666\ (t^2 - t^1)$, $W = \frac{Q}{\lambda - t^0}$. Bezüglich des Einkörperapparates sind nun folgende Werte einzusetzen: $t_0 = 75\,^\circ C$, $t^1 = 40\,^\circ C$, $t^2 - t^1 = 70\,^\circ C$, $\lambda - t^0 = (606.5 + (0.305 \times 40) - 75 = 543{,}700$, $r = 607 - (0.708 \times 110) = 529 \times 12$, $Q = 100 \times 16.666 \times (110 - 40) = 116.667$, $D = \frac{100 \times 16.666 \times 70}{607 - (0.708 \,.\, 110)}$ $= 220.49$ kg kondensierten Dampfes, mithin nur für 1 qm 2.20 kg, $W = \frac{116 \times 667}{543 \times 700} = 214.57$ Kilo verdampften Wassers minutlich, also bei Annahme eines Nutzeffektes von 80% = 171.66 kg und pro 1 qm Heizfläche 1.716 kg, mithin stündlich $1.716 \times 60 = 102.96$ kg verdampften Wassers.

Im Einkörperapparate werden daher 14000 l Wasser in 7 Stunden von 20 qm Heizfläche unter Verbrauch von 18000 kg Heizdampf verdampft.

Eine analoge Rechnung ergibt bezüglich des Zweikörperapparates bei einer Luftdruckverminderung um 470 mm im ersten, um 705 mm im zweiten Körper eine Verdampfung von 14000 l Wasser in nicht ganz 7 Stunden bei einer Heizfläche von 40 qm und einem Dampfverbrauch von 9000 kg. Unter der Annahme, daß sich mit 1 kg

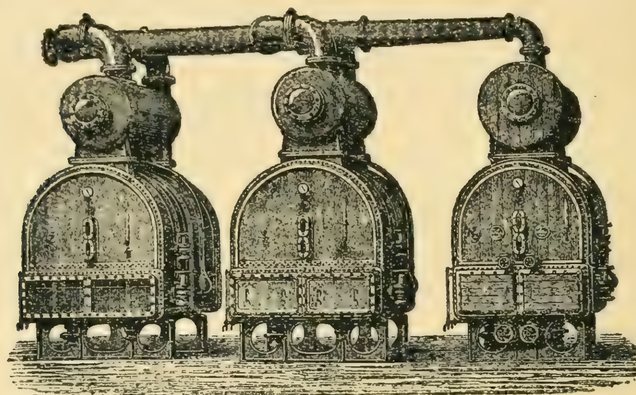


Fig. 11

Steinkohle 8 kg Dampf erzeugen lassen, was aber bekanntlich im allgemeinen nicht zutrifft, würde also das Verdampfen von 14000 l Wasser aus der Leimbrühe erfordern bei Benützung einer offenen Pfanne 2500, eines Einkörper-Vakuumapparates 2100, eines Zweikörperapparates 1150 kg Kohle.

Die im Vorstehenden skizzierte Rechnungsweise ist übrigens keineswegs einwandfrei, auch wohl allzu günstig für die Vakuumapparate gehalten, indessen gibt sie doch ein einigermaßen zutreffendes Bild von der Ueberlegenheit, die besonders die Mehrkörperapparate über die offenen Verdampfer besitzen.

Man hat den Vakuumverdampfern sehr mannigfaltige Formen und Einrichtungen gegeben, die durch die Fig. 11 bis 16 veranschaulicht sind. Figur 11 stellt eine Batterie von liegenden, Figur 12 eine solche von stehenden Verdampfern dar. Figur 13 gibt ein Bild von ei- oder kugelförmigen Verdampfern mit als Heizkammer wirkenden Röhrenböden. Wieder andere Formen zeigen Figur 14 bis 17, und zwar ist der durch Fig. 14 veranschaulichte Verdampfer mit ei-

nem schlangenförmigen, der durch Fig. 15 dargestellte mit einem linsenförmigen rotierenden Heizkörper versehen. Man baut Apparate mit trockner Kondensation (barometrischem Fallrohr) und nasser, sog. Einspritzkondensation.

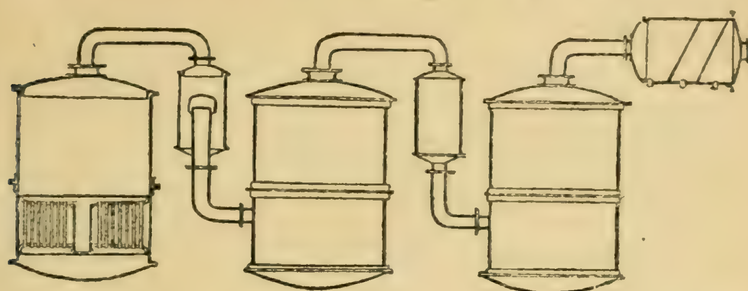


Fig. 12

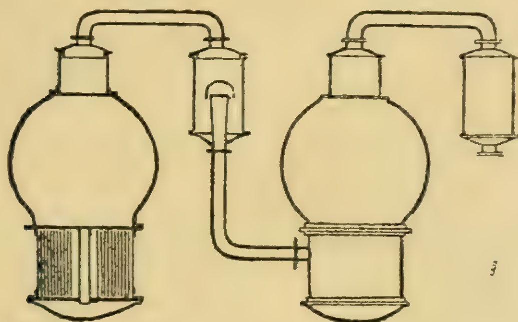


Fig. 13

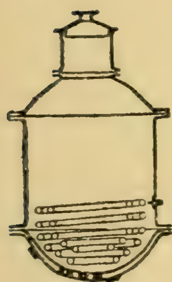


Fig. 14

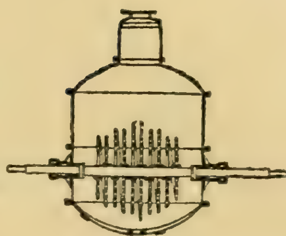


Fig. 15

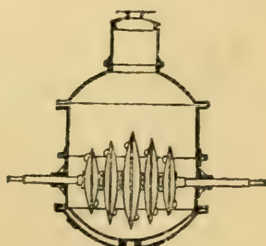


Fig. 16

Eingehender seien einige neuere Konstruktionen beschrieben, die in der Leimindustrie vielfach Beifall gefunden haben. Da ist zunächst der durch Figur 17 veranschaulichte von Wilhelm Wiegand in Merseburg-

Vorwerk gebaute „Schnell-Verdampf-Apparat „Simplex", der allerdings ohne Luftdruckverminderung arbeitet und gleich dem Schirm'schen Apparate mit rotierendem Heizkörper für den Kleinbetrieb bestimmt ist. Er besteht aus einem sehr leistungsfähigen Röhrenheizkörper mit Abscheider. Die Leimbrühe wird ihm kontinuierlich zugeführt, gibt an der großen Heizfläche sehr schnell einen großen Teil ihres Wassergehaltes ab und verläßt nach 5 bis 6 Minuten den Apparat. Zur Verminderung des Dampfverbrauches ist ein Dampfsparer angebracht, der je nach dem Dampfdruck eine Ersparnis von 30 bis 55 %, durchschnittlich von 40 % erzielen soll. Der Dampfverbrauch soll

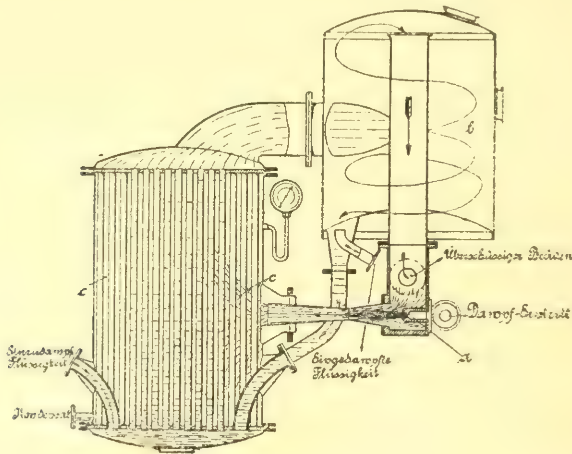


Fig. 17

nur 65 % der verdampften Wassermenge betragen, also wesentlich geringer sein, als der für den Einkörper-Vakuumverdampfer errechnete (vergl. oben); Ferner wird behauptet, daß bei der kurzen, nur wenige Minuten betragenden Verdampfungsdauer trotz der 100 °C betragenden Temperatur eine Schädigung der wertvollen Eigenschaften des Leimes nicht zu besorgen sei, während eine solche bei Vakuumdampfern, in denen die Brühe längere Zeit der Einwirkung einer allerdings wesentlich niedrigeren Temperatur ausgesetzt sei, beobachtet sei. Dieser Behauptung dürfen wohl einige Zweifel entgegenstehen. Die Klebkraft des Leimes wird voraussichtlich in beiden Fällen keine Einbuße erleiden, ja es ist nach den neuerdings gesammelten Erfahrungen sogar nicht ausgeschlossen, daß das Eindampfen bei höherer Temperatur unter Umständen eine gün-

stige Wirkung auf sie äußert. Was jedoch die Gelatinierfähigkeit betrifft, so wird sie durch ein, wenn auch kurzes Erhitzen der Brühe auf 100° C mehr geschädigt, als durch ein solches auf 50 bis 60° C, wenn es auch von längerer Dauer ist.

Einen von der oben genannten Firma (Wilh. Wiegand) gebauten „Mehrkörper-Verdampfer „Multiplex", veranschaulicht Figur 18. Der Betrieb gestaltet sich folgendermassen: Nachdem im Apparate die gewünschte Luftdruckverminderung hergestellt ist, läßt man die Leimbrühe in den Doppelboden eintreten; sie steigt dann in dem von Dampf umspülten Röhrenbündel gleichmäßig hoch und wird durch den zugeführten Heizdampf schnell zum Sieden gebracht. Im untern Teile der Heizröhren entwickeln sich aus der Brühe zunächst einzelne Dampfblasen, doch kommt es bald zur Bildung eines Dampfstromes von wachsender Geschwindigkeit, der die sich an der Heizrohrwandung verteilenden Brühe emportreibt. Der mittlere und obere Teil der Heizröhren ist mithin nicht mehr mit der Brühe gefüllt, diese überzieht hier vielmehr nur die Wandung in nach oben abnehmender Schichtendicke. Der sich im unteren Teile der Heizröhren bildende Schaum wird bei diesem Vorgange zerstört, so daß die Brühe die Heizröhren in Form von Tropfen, die von deren oberem Rande abspringen, verläßt. Durch Einbau einer Platte dicht über den oberen Rohrmündungen wird dem entwickelten Dampfe eine solche Geschwindigkeit erteilt, daß die Tropfen der Leimbrühe keine Gelegenheit zum Niedersacken finden, sondern in den Abscheider geblasen werden, in dem die Brühe zu Boden sinkt und in den Doppelboden und die Heizröhren des zweiten Körpers gelangt, während die Brüdendämpfe dem Heizraum zugeführt werden. Der Verdampfungsvorgang spielt sich hier in gleicher Weise wie im ersten Körper ab und das Gleiche gilt vom dritten Gliede der Batterie, dem man, sofern es sich als zweckmäßig erweist, noch ein viertes angliedern kann. Die genügend eingeengte Brühe wird der Trocknungsanlage zugeführt, der Brüdendampf des letzten Körpers im Kondensator verflüssigt. Für eine wirksame Bespülung der Heizröhren mit Dampf ist durch Anordnung besonderer Zirkulationsröhren Sorge getragen. Ein automatisch arbeitender Dampfdruckregler und ein Regler für den Brühenzulauf vereinfachen den Betrieb weitgehend, so daß es nach erfolgter vorschriftsmäßiger Einstellung keiner nennenswerten Wartung mehr bedarf.

Als wesentlicher Vorteil dieser Verdampfungsapparatur wird angeführt, daß die Brühe nicht, wie bei dem unten beschriebenen K e s t n e r'schen Apparate, als das Wasser schwerer abgebender Schaum, sondern als dünne Schicht an der Röhrenwandung emporsteigt. Worauf dieser Un-

terschied zwischen der Wiegand'schen und Kestner'schen Apparatur beruhen soll, ist nicht ohne weiteres ersichtlich. Ob man Rückdampf oder Frischdampf als Heiz-

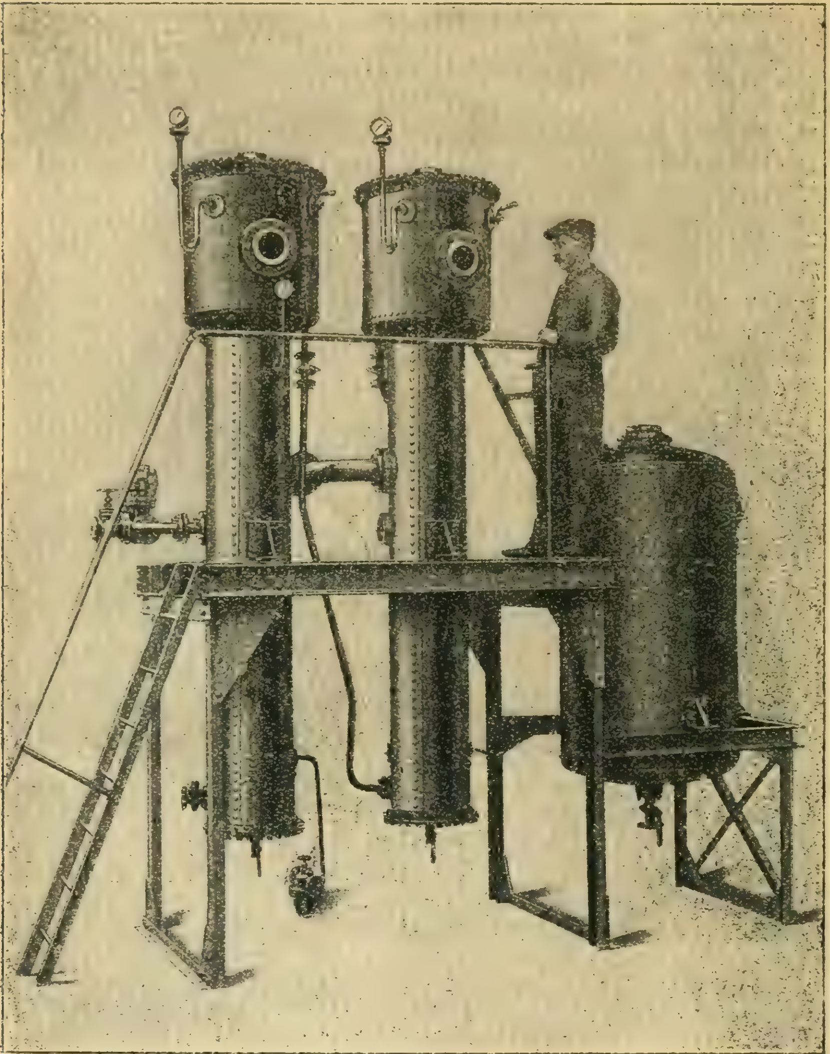


Fig. 18

mittel benutzen will, das hängt von den örtlichen Verhältnissen ab; im ersteren Fall wird ein Dampfdruckregler, im letzteren ein Dampfsparer eingebaut, mittels dessen

sich beim dreistufigen Apparate eine Ersparnis an Dampf von ca. 25 % erzielen läßt. Setzt man die Kosten, die der Betrieb des Einkörper-Apparates erfordert, = 100, so sind für den Betrieb des Drei- und Vierkörperapparates die Zahlen 40 und 30 einzusetzen. Bei dem oben beschriebenen „Simplex"-Schnell-Verdampfer stellt sich die Vergleichszahl für die Betriebskosten auf etwa 45, und wenn der Brüdendampf voll ausgenützt wird, sogar nur auf 9, indessen

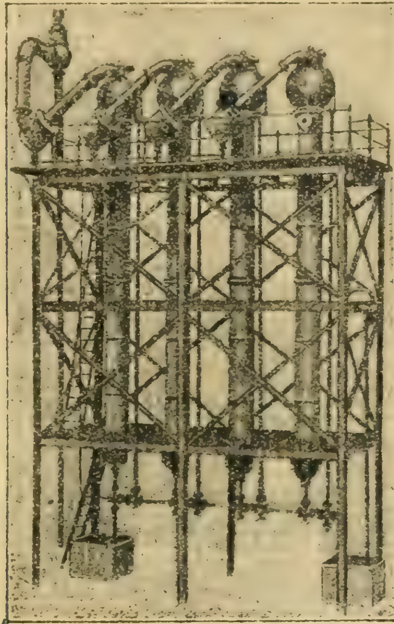


Fig. 19

wird sich eine solche Verminderung der Kosten in der Praxis wohl kaum erzielen lassen, wie denn überhaupt derartige, von den Erbauern der Apparate angestellte Berechnungen meistens einen recht euphemistischen Charakter tragen.

Das Prototyp für die Wiegand'sche Apparatur und andere Konstruktionen mit ähnlichem Grundprinzip ist wohl der Kestner-Verdampfer, der durch die Figur 19 und 20 veranschaulicht wird. Figur 19 zeigt einen Vierkörperapparat mit 7 m langen Verdampfungsröhren. Die verhältnismäßig sehr klein gehaltenen, kugelförmigen Scheidungsbehälter bilden mit dem Röhrenverdampfer einen Körper. Die ganze viergliedrige Batterie faßt nur etwa 500 l Brühe, die in wenigen Minuten konzentriert wird. Der Konzentra-

tionsgrad wird durch die in derZeiteinheit zugeführte Brühenmenge bestimmt.

Figur 20 zeigt einen Verdampfungskörper im Durchschnitt. Das Röhrensystem R besteht aus einer großen Anzahl 5 bis 7 m langer Röhren, die in einen gegen Wärmeabgabe wirksam geschützten Zylinder M eingebaut sind und von Heizdampf umspült werden. Die Röhren stehen sämtlich mit einer durch Rohr T gespeisten Kammer in Verbindung, und zwar geht dieses Rohr mittels Stopfbüchse durch den Boden des Verdampfungskörpers M. Oben sind alle Röhren in eine mit entsprechenden Oeffnungen versehene Platte, auf der der Separator montiert ist, eingewalzt, so daß dem ganzen Röhrensystem die unbehinderte Ausdehnung ermöglicht wird. A bezeichnet den Stutzen für den Eintritt des Heizdampfes, E den für den Austritt des Kondenswassers, G den für den Lufteintritt. Im kugelförmigen Separator S befindet sich der Prallteller D, dessen Flügel dem auf sie prallenden Strome des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit eine rotierende Bewegung erteilen, so daß die Zentrifugalkraft eine Scheidung zwischen Dampf und mitgerissener Flüssigkeit herbeiführt. Durch L läuft die abgeschiedene, konzentrierte Brühe ab, durch B tritt der Dampf aus.

Der Betrieb gestaltet sich folgendermaßen: Die durch Rohr T kontinuierlich zugeführte Brühe tritt in das Röhrenbündel R ein, wird durch den Heizdampf zum Sieden erhitzt und steigt zunächst als Schaum, dann in dünner Schicht an den Röhrenwandungen empor. Am oberen Ende der Röhren wird die durch den hier eine Geschwindigkeit von 20 bis 25 Sekundenmetern erreichenden Dampfstrom mitgerissene Brühe gegen den Pralteller geschleudert, dessen Flügel, wie schon erwähnt, die Flüssigkeitsteilchen gegen die Wandung des Separators werfen, von der sie durch Rohr L in den nächsten Verdampfkörper, bezw. in das Aufnahmegefäß für die konzentrierte Brühe fließen, während der in der Pfeilrichtung rotierende, völlig trockene Dampf durch Rohr B in den nächsten Verdampfkörper, bezw. zum Kondensator strömt. Bei einem Zweikörper-Apparate soll sich eine Verdampfung von 40 kg Wasser auf 1 qm Heizfläche erzielen lassen.

Wie ersichtlich, besteht zwischen der Kestner'schen und der Wiegand'schen Verdampfungs-Apparatur eine weitgehende Aehnlichkeit, und das Gleiche gilt von einem Röhrenverdampfer, den die Firma Heinrich Schirm in Leipzig-Plagwitz baut. Die Scheidung von Dampf und Brühe, die beim Kestner'schen Apparate vermittels des Pralltellers durch Zentrifugalkraft erzielt wird, erreicht Wiegand durch die großen Ausmaße des Separators, während

Schirm zu diesem Zwecke eine aus mehreren über einander angeordneten Schaumglocken bestehende Sammelhaube einbaut. Welche von diesen, z. T. unter Patentschutz stehenden Vorrichtungen die gestellte Aufgabe am glattesten löst, darüber können wohl nur eingehende vergleichende Versuche Aufschluß geben.

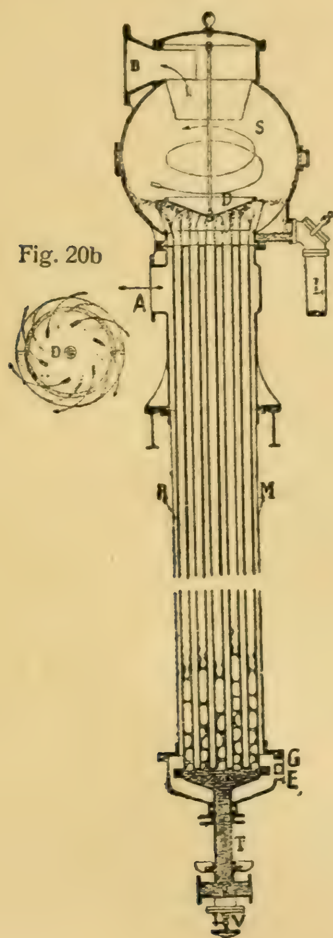


Fig. 20b

Fig. 20a

Beim Schirm'schen Einkörperapparate beträgt der Dampfverbrauch für die Verdampfung von 100 kg Wasser 105 kg, beim Zweikörperapparate 65 bis 68 kg, beim Dreikörperapparate 44 bis 46 kg. Der Verbrauch an Kühlwasser beträgt für die Verdampfung von 100 kg Wasser beim Einkörperapparate 2000 bis 2500 l, beim Zweikörperapparate 1000 bis 1250 l, beim Dreikörperapparate 700 bis 800 l.

Schließlich sei noch ein neuerer von dem Goslar-Apparatebau Samstag & Co. (D.R.P. 323845) konstruierter Verdampfungsapparat erwähnt. Zwei in einander gebaute Blechzylinder sind mit einem Ventilator und einer Heizvorrichtung versehen, der innere Zylinder ist zur Vergrößerung der Oberfläche gewellt. Der Abschlußdeckel ist innen mit einem Trichter ausgerüstet, um die in den Apparat eintretende Leimbrühe auf die Mitte des Ventilators zu leiten. Der Boden des inneren Zylinders ist nach oben gewölbt und in der Mitte mit einer Oeffnung versehen, deren aufrecht stehender Rand die untere Abschlußwand des Ventilators trägt. In dem von dem Rande gebildeten Stutzen ist das Lager der Ventilatorwelle angeordnet, die oberhalb des Deckels angetrieben wird. Am unteren Ende der Welle ist ein Schleuderteller befestigt, der an seiner unteren Fläche die Schraubenflügel eines Ventilators trägt. Der Teller ist gleich der Scheibe am äußeren Umfange aufwärts gebogen, damit die aus dem Trichter auf die obere Fläche des Tellers fallende Flüssigkeit bei voller Umdrehungsgeschwindigkeit des Ventilators oder des Tellers in feinster Verteilung gegen die innere Kante zwischen dem Zylinder und dem Trichter geschleudert wird. Der gewölbte Deckel hat seitlich eine Oeffnung für den Luftaustritt und noch einen Rohranschluß für die Zuleitung der Brühe. Zwischen dem innern und äußeren Zylinder ist eine Dampfschlange eingebaut, an die ein Kondenswasserableiter angeschlossen ist. Der äußere Zylinder hat an seinem oberen Rande kleine Oeffnungen für den Zutritt der Aussenluft (Chem. Techn. Uebersicht 1921, 56). Ueber die Leistungsfähigkeit dieses wohl nur für den Kleinbetrieb geeigneten Apparates, dessen Wirkungsweise keiner näheren Erläuterung bedarf, liegen anscheinend noch keine endgültigen Urteile vor.

Bei den Batterietrocknern hat es sich als zweckmäßig erwiesen, zu möglichster Ausnützung der Dampfwärme zwei Batterien hinter einander zu schalten und mit dem von der ersten abziehenden Dampfe die zweite zu heizen. Der von dieser abziehende Dampf kann dann noch zur Erwärmung der den Trockenkanal durchstreichenden Luft dienen.

4. Die Ueberführung der konzentrierten Brühe in die geformte Gallerte.

Die konzenrtierte Leimbrühe wird meistens einer nochmaligen Bleichung unterworfen — als Bleichmittel kommt vornehmlich Schwefligsäure zur Anwendung — und dann

in Formen gegossen, sofern man sie nicht in Gallertform in den Handel bringen will. In diesem Falle gießt man sie nach Zusatz eines fäulniswidrigen Mittels, z. B. Karbolsäure, unmittelbar in die Versandfässer, indessen macht man von diesen abgekürzten Verfahren nur dann Gebrauch, wenn es sich um den Vertrieb eines minderwertigen, d. h. nur geringe Gelatinier- und Klebkraft besitzenden und stinkende Anteile enthaltenden Erzeugnisses handelt, wie solche in der Anstreicherei und Stukkaturindustrie Verwendung finden. An sich hat der Gedanke, die umständliche und schwierige Leimtrocknungsarbeit ganz auszuschalten, ja viel Bestechendes, denn es erscheint zunächst irrationell zu sein, der Leimbrühe erst den größten Teil ihres Wassergehaltes zu entziehen, um aus ihr eine Dauerware von unbegrenzter Haltbarkeit zu gewinnen und dann beim Gebrauche diese Dauerware durch Zusatz von Wasser wieder in Leimlösung zu verwandeln. Gelänge es, aus dem Leimgute eine dauernd haltbare Leimlösung von vorzüglicher Klebkraft herzustellen, so wäre eine solche Verarbeitungsweise voraussichtlich der jetzt im Gebrauch stehenden überlegen.

Das Formungsverfahren, d. h. die Ueberführung der konzentrierten Leimbrühe in Gallertblöcke von bestimmter Gestalt und Größe, kommt in mannigfaltiger Weise zur Ausführung. In Frankreich sind meistens wannenartige Gießformen aus vulkanisiertem Eisenblech mit verstärktem Rande und einer Fassungskraft von 18 l oder 20 bis 24 kg Brühe von 40 bis 45 % Leimgehalt in Gebrauch. Die Ausmaße sind meistens 19 cm in der Höhe und Breite, 50 cm in der Länge. Das Gesamtgewicht von Gießform nebst Inhalt beträgt dann 30 bis 35 kg. Die Formen werden in genau wagrechter Lage in ein Bassin neben einander gestellt, durch das man nach der Füllung der Formen zur Beschleunigung der Gelatinierung während der warmen Jahreszeit kaltes Wasser fließen läßt. Das Füllen der Formen, deren Wandung zur Erleichterung des Herausnehmens der Gallertblöcke mit einem geeigneten Mineralöle ausgestrichen wird, erfolgt entweder mittels passender Schöpfgefäße, oder zweckmäßiger mittels einer beweglichen Rohrleitung, die gegen Wärmeabgabe möglichst geschützt werden muß, damit es nicht schon in ihr zur Gallertbildung komme.

Die Frage der Anwendung, künstlich erzeugter Kälte in der Leimfabrikation hat schon seit Jahren die Interessenten der Eismaschinen-Industrie beschäftigt, aber bis jetzt sind in dieser Richtung nur geringe Erfoge erzielt worden, da nach den vorliegenden Erfahrungen den Kosten der Kälteerzeugung ein die Steigerung der Leistungsfähigkeit des Betriebes oder die Werterhöhung des

Fabrikates zum Ausdruck bringender Betrag nicht gegenüber gestellt werden kann. Dem naheliegenden Gedanken, die in die Trocknungsräume eingeführte Luft durch Abkühlung zu entwässern, scheint man aus diesem Grunde in der Leimindustrie noch nicht näher getreten zu sein, dagegen macht man zur Abkühlung der in die Formen gegossenen Leimbrühe in manchen Fabriken von der künstlich erzeugten Kälte Gebrauch. Man arbeitet meistens mit Luftkühlung, um auch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinflussen zu können, und zwar ordnet man die Luftkanäle so an, daß der Ventilator ohne Inanspruchnahme des Luftkühlers kalte Außenluft ansaugen, durch die Kühler bewegen und in's Freie wieder entlassen kann, so daß der im Raume sich ansammelnde Wasserdampf entfernt wird. Dadurch läßt sich nicht nur eine erhebliche Ersparung an Kälte erzielen, sondern auch der Verlauf des Abkühlungsvorganges viel gleichmäßiger gestalten. In kleineren Betrieben kühlt man die mit Leimbrühe gefüllten Gießformen mit künstlich gekühlter Salzlösung und saugt ferner kalte Luft durch den Erstarrungsraum, die über den Gießformen eingeführt und unter ihnen abgesogen wird.

In Deutschland benutzt man vielfach Gießformen von anderen Abmessungen, als oben angegeben, so spricht Thiele von Zinkwannen, deren Länge 87 cm, deren Breite unten 17, oben 18 cm und deren Tiefe 10 cm beträgt. Dawidowsky teilt mit, daß vielerorts Tröge aus Tannenholz von 100 cm Länge, unten 20, oben 25 cm Breite und 15 cm Tiefe in Gebrauch seien. Der Boden dieser Tröge oder Wannen sei mit Einschnitten versehen, deren Abstand von einander der Breite der Leimtafel entspreche, während die Breite der Wanne deren Länge bestimme. Ferner sagt er, daß man auch wohl die gesamte zu verarbeitende Brühe in einen großen flachen Behälter gieße und dann die Gallerte in regelmäßig gestalteten Stücken herausschneide. Die Verwendung von hölzernen Wannen ist wegen der relativ geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes als unzweckmäßig zu bezeichnen.

Ein zweites Verfahren der Gallerteformung besteht im Ausgießen der Leimbrühe in flache Formen aus poliertem Metall (Zink, Kupfer, Gußeisen) oder Glas. Bei den aus Zink oder Kupfer hergestellten Formen muß der Boden versteift sein, um eine Durchbiegung und die dadurch bedingte Krümmung der Leimtafeln zu verhüten. Man gibt diesen Formen, die genau horizontal gelagert werden müssen, ein solches Fassungsvermögen, wie es für die Herstellung von 2, 4, 6 oder 9 Leimtafeln erforderlich ist. Jede Form ist mit einer Marke versehen, welche die beim Eingießen der Brühe zu beobachtende vorschriftsmäßige Füllhöhe anzeigt. Man

pflegt auch in den Formen an den der Mitte jeder Leimtafel entsprechenden Stellen Messingplättchen anzubringen, die mit einer auf die Tafeln zu übertragende Firmen- und Sortenbezeichnung versehen sind. Vor dem Ausgießen der Brühe bestreicht man die Formen innen mit Oel, um das Ablösen der Leimgallerte zu erleichtern. Nach dem Ausgießen ist Sorge zu tragen, daß im Gießraume völlig unbewegte Luft herrscht, da sonst häufig eine Kräuselung der Oberfläche der Brühe herorgerufen wird, die sich auch nach eingetretener Erstarrung bemerkbar macht und der Tafel ein unansehnliches Aeußere verleiht. Auch hier empfiehlt es sich, zur Beschleunigung des Erstarrungsvorganges eine solche Anordnung zu treffen, daß die mit Leimbrühe beschickten Formen durch strömendes kaltes Wasser gekühlt werden, und zwar ist diese Kühlwirkung bei den metallenen Formen energischer als bei den gläsernen. Beim Eingießen der Brühe in die Formen ist darauf zu achten, daß sich keine Luftblasen bilden und kein Schaum entsteht; man darf daher die Leimlösung eine gewisse Temperaturgrenze nicht unterschreiten lassen, da andernfalles etwa sich bildende Blasen kaum zu beseitigen sind.

Der Aufgabe, praktische Instrumente zum Schneiden der Gallertklötze und zum Teilen der Leimtafeln zu schaffen, haben auch zahlreiche Erfinder ihr Interesse zugewandt. Im allgemeinen benutzt man zum Schneiden der Klötze gespannte Drähte oder besser Uhrfedern, da diese sich weniger leicht dehnen und schlaff werden. Der Rahmen, in denen die Drähte oder Federn eingespannt werden, läßt sich an zwei senkrechten Trägern, zwischen denen der Gallertklotz liegt, befestigen. Die beiden Träger laufen mit ihren Fußenden in einer Führung parallel mit den Langseiten des Gallertklotzes. Man faßt die beiden Träger mit beiden Händen und bewegt sie samt dem daran befestigten Rahmen in der Längsrichtung des Klotzes, so daß die gespannten Drähte oder Uhrfedern den Leimklotz durchschneiden und zwar in Abständen, die der Breite der herzustellenden Tafeln entsprechen.

Eine Schneidevorrichtung, bei der sich der Rahmen mittels eines Scharnieres bewegt, und deren beide Drähte den Gallertkloţz in drei gleiche Teile zerschneiden, hat Heinrich Schirm konstruiert.

Für das Zerschneiden der die Größe der Leimtafeln bestimmenden Gallertklötze zu Tafeln von bestimmter Dicke stehen wieder besondere Schneidemaschinen zur Verfügung. V. Cambon empfiehlt eine für diese Zwecke durchgearbeitete Maschine französischer Konstruktion. Ein auf einem Tische montierter gußeiserner Rahmen dient zur Aufnahme des Gallertklotzes, der mittels Kolbenstoßes gegen einen mit

verstellbaren, parallel gerichteten Messerklingen besetzten Stahlkamm gepreßt wird. Der Abstand, in dem die Messer von einander stehen, bestimmt die Dicke der Tafeln. Es ist auch eine Vorrichtung vorhanden, die ermöglicht mittels eines vor dem Kamme angebrachten, senkrecht gerichteten Messers die Breite der herzustellenden Leimtafeln zu halbieren. Man hat darauf zu achten, daß die Messer gut geschärft und frei von rauhen Stellen sind, da die Tafeln sonst ein streifiges Aussehen erhalten, daß ferner die Klingen genügend gespannt sind, da man sonst gekrümmte Tafeln von ungleicher Dicke erhält, sowie endlich, daß der Kolben nicht zu rasch vorstößt, da sonst Löcher in den Tafeln entstehen, so daß man sie wieder umschmelzen muß.

Bei einer von Heinrich Schirm gebauten Leimschneidevorrichtung für Maschinen- und Handbetrieb sind der ganze Messerkopf, sowie auch die Zwischenlagen zwischen den Messern auswechselbar, so daß sich Tafelstärken von 2 mm aufwärts damit herstellen lassen.

Es mag darauf hingewiesen werden, daß die beiden Tafeln, die oben und unten vom Gallertklotz abgeschnitten werden, den andern Tafeln hinsichtlich ihrer äußeren Beschaffenheit nachstehen. Die obere Tafel zeigt meistens eine runzliche Oberfläche und eine unregelmäßige schiefe Form, der unteren haftet von dem Oele an, mit dem die Formen ausgestrichen werden. Wenn man diesen hauchdünnen Oelüberzug sorgfältig abwischt, so liegt kein Grund vor, diese Tafeln als minderwertiges Fabrikat zu behandeln.

Zum Trennen der zu mehreren zusammenhängenden Tafeln, die man durch unmittelbares Ausgießen der Brühe in flache Formen erhalten hat, dient ebenfalls eine mit mehreren Messern besetzte Schneidevorrichtung. Der Abstand der Messer von einander bestimmt die Breite der Tafeln. Die getrennten Tafeln bringt man mittels eines breiten, stets naß gehaltenen Messers auf die Trockenhorden.

Welche der beiden, im Vorstehenden geschilderten Formungsarten im gegebenen Falle den Vorzug verdienen, das zu entscheiden muß dem Betriebsführer überlassen bleiben. Die Herstellung von Gallertklötzen eignet sich mehr für den Großbetrieb, sie erfordert größere Vorräte an Brühe, beansprucht aber andererseits weniger Raum. Der durch das Umschmelzen mißratenen Fabrikates verursachte Verlust ist bei der zweiten Formungsart, dem Ausgießen in flache Formen, geringer. Im Uebrigen stellt diese zweite Art geringere Ansprüche an die Gelatinerfähigkeit der Brühe, als das Gießen größerer Leimklötze.

Von anderen, die Formung der Leimgallerte bezweckenden Erfindungen seien folgende angeführt. P. C. Hewitt läßt die konzentrierte Leimbrühe auf eine Fläche fließen,

die durch sechs eng an einanderliegende, hohle, sich in gleicher Richtung drehende Walzen gebildet wird, die mittels eines sie durchfließenden Wasserstromes wirksam gekühlt werden. Die rasch erstarrende Brühe liefert dann ein sog. endloses Band, das maschinell in Tafeln von gewünschter Länge zerschnitten wird. Großen Beifall scheint diese Erfindung, bei deren Uebertragung in die Praxis man vermutlich auf Schwierigkeiten gestoßen ist, nicht gefunden zu haben. Es sei noch bemerkt, daß man zur Erzielung dickerer Tafeln die Brühe über zwei Walzensysteme laufen lassen und beide Leimbänder mit einander verbinden soll, indem man auf dieselben einen schwachen Dampfstrom an die Stelle ihres Zusammentreffens einwirken läßt.

G. S. Bögel (D.R.P. 147636) hat eine Leimschneidemaschine mit selbsttätiger Zuführungs- und Auflegevorrichtung konstruiert. — Auch Krebs (D.R.P. 168555) und Wolff (D.R.P. 167037) haben sich Leimschneidevorrichtungen patentieren lassen, deren Wettbewerb mit den bewährten Maschinen aber anscheinend nicht erfolgreich gewesen ist (Chemiker-Ztg. 1906, 304; 1907, 113). — Die Akt.-Ges. für chemische Industrie (D.R.P. 301412) hat Leimgießformen konstruiert, bei denen in einen Winkeleisenrahmen eine Glasplatte eingelegt ist. Zu beiden Seiten des Rahmens sind Holzleisten angebracht. Die Verbindung zwischen dem Eisenrahmen, den Holzleisten und der Glasplatte wird durch Verguß von Schwefel bewirkt. Durchgeführte Stangen dienen zur Verstärkung der Form, an deren Ecken Flacheisen angenietet sind. Bei dieser Vorrichtung fällt somit das Pressen der Glasplatte gegen eine Dichtungsschnur fort, die Gefahr eines Bruches bei der Herstellung der Form ist beseitigt, und es lassen sich Tafelglasplatten an Stelle der bisher üblichen Drahtglasplatten verwenden, so daß man völlig glatte, Hochglanz zeigende Leimtafeln erhält. (Chemiker-Ztg., Ch. T. Uebersicht 1908, 36). — Eine von J. Lederer konstruierte (D.R.P. 317761) Leimauflegevorrichtung besteht aus einer die Leimbrühe aufnehmenden, beweglichen, kreisförmigen Rinne mit durch gegeneinander versetzten, sie unterteilenden Wänden, ferner aus einem der Rinnenform sich anpassenden flachen Messer zum Loslösen der Gallerte, in der Rinne laufenden Kreismessern zur Längsteilung der fortschreitenden Masse, und aus Platten, die das Rückwärtsfließen der Brühe verhindern, in die Rinne eingreifen und hinter der Einfüllöffnung für die Brühe angeordnet sind. (Chemiker-Ztg. Ch. T. Uebers. 1920, 214).

5) Die Trocknung der geformten Gallerte.

Solange die Leimerzeugung ein völlig in den Banden der Empirie liegendes handwerksmäßig betriebenes Gewer-

be war, stand man dem Trocknungsvorgange ziemlich hilfslos und mit Sorge gegenüber. Man brachte die mit Bindfadennetzwerk bespannten Horden, nachdem sie mit den Gallerttafeln belegt waren, in den Trockenraum und betete um gutes Trockenwetter. Zur Erzielung einer mehr oder minder ausgiebigen Ventilation wurden Schlitze oder andere Oeffnungen im Mauerwerke ausgespart, und während der kalten Jahreszeit erhöhte man die Temperatur durch vorsichtige Heizung. Diese von den Launen der Witterung abhängige und durch mancherlei schädigende Zufälligkeiten, wie z. B. die Ansiedlung von Schimmelpilzen und Fäulnisbakterien auf der Leimgallerte, sowie deren Verflüssigung bei zu hoher Temperatur, bedrohte Trocknungsweise, hat beim Uebergange des Gewerbes der Leimsiederei zu den Verhältnissen des Großbetriebes durchgreifende Aenderungen erfahren, die im Nachstehenden eingehender besprochen werden sollen.

Zunächst sei die Theorie des Trocknungsvorganges in kurzen Zügen dargelegt. Die als Trockenmittel benutzte Luft vermag um so mehr Wasser aufzunehmen, je höher ihre Temperatur ist, doch wächst diese Aufnahmefähigkeit nicht proportional der Temperaturzunahme, sondern in einer parabolisch gestalteten Kurve, d. h. bei niederen Temperaturen, beispielsweise zwischen 0 und 25° ist die relative Zunahme der Aufnahmefähigkeit größer als bei höheren, beispielsweise zwischen 25 und 50°, und innerhalb dieses Temperaturintervalles wieder größer als innerhalb des Temperaturintervalles 50 und 75°, wie folgende Zahlenangaben erkennen lassen.

Bei einer Temperatur von t° vermag 1 cbm Luft an Wasser aufzunehmen:

t=	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100° C
g	5	7	9	13	17	23	30	39	51	65	82	103	129	160	196	240	290	349	418	497	588

Nun ist der Wassergehalt der freien Außenluft aber je nach den Witterungsverhältnissen sehr verschieden, und zwar kann er innerhalb einer kurzen Zeitspanne starken Schwankungen unterliegen, so daß die Entwässerung der Luft auf physikalischem — durch Abkühlung —, oder auf chemischem Wege — indem man sie mit wasseranziehenden Chemikalien in Berührung bringt — große Vorteile bietet; leider verursachen diese Entwässerungsverfahren erhebliche Kosten. Wie sehr man bei der Trocknung mittels eines warmen Luftstromes ohne dessen vorherige Entwässerung von den Witterungsverhältnissen abhängig ist, zeigt folgende Betrachtung. Ist im Winter die Temperatur der Außenluft 0° C, so enthält sie im Kubikmeter höchstens 5 g Wasser; erwärmt man sie auf 25° C, so vermag sie noch

23 — 5 = 18 g Wasser aufzunehmen. Beträgt im Sommer die Temperatur der Außenluft 25 °C, so darf man sie nicht mehr erwärmen, ist also gänzlich von ihrem Feuchtigkeitsgehalte abhängig. In den Tropen, wo die Temperatur der Außenluft häufig 30 °C überschreitet, ist daher die Leimtrocknung, wie überhaupt die ganze Leimfabrikation ein mißliches Ding.

Zur Erwärmung der Trocknungsluft benutzt man zweckmäßigerweise Heizelemente, die aus rechteckigen hohlen Wellblechplatten bestehen. Diese mit Abdampf geheizten Platten sind parallel zueinander in einem Abstand von 1 bis 3 cm zu einem Heizkörper vereinigt, und zwar richtet sich die Größe des Abstandes nach der Höhe der Temperatur, auf die die Luft erwärmt werden soll; je höher diese, desto kleiner der Abstand. Mittels einer kleinen Pumpe saugt man den Abdampf aus dem Zylinder der Dampfmaschine und führt ihn den Heizkörpern zu; ferner kann man mittels dieser Pumpe das Kondenswasser aus den Heizkörpern geeigneter Verwendung — nach genügender Entölung auch zur Leimgewinnung — zuführen.

Einen Anhaltspunkt zur Schätzung der zur Verfügung stehenden und der zur Leimtrocknung erforderlichen Kalorienanzahl bietet folgende Rechnung. Eine Dampfmaschine nutzt nur 15 % der ihr zugeführten Dampfmenge aus, produziert also 85 % Abdampf. Die besten Dampfmaschinen mittlerer Größe verbrauchen pro Pferdekraftstunde 8 kg Dampf. 1 kg Dampf liefert 525 Cal. latenter Wärme und ferner eine Kalorienzahl, die gleich ist der Differenz zwischen der Dampftemperatur und der des Kondensators; sie beträgt mindestens 75 Cal. Demnach liefert eine Dampfmaschine von 50 HP stündlich 50 . 8 . (525 + 75) . 0.85 = 204000 Cal. an Abdampf, der für die Leimtrocknung dienstbar gemacht werden kann. Mit diesem Kalorienquantum lassen sich, nach einer unter Anbringung großer Abstriche angestellten Rechnung, stündlich 100 bis 150 kg getrockneten Leimes erzeugen, denn zur Gewinnung von 100 kg Leim bedarf es der Verdampfung von 120 bis 150 g Wasser, wozu etwa 100000 Cal. erforderlich sind, also nur etwa der Hälfte des von der 50pferdigen Dampfmaschine gelieferten Quantums. Natürlich sind hier eine Reihe von Vorbehalten zu machen, durch die aber die Schlußfolgerung, daß man bei Benutzung wirksamer Heizkörper mit dem von einer Dampfmaschine mittlerer Größe gelieferten Abdampfe stündlich mindestens 200 kg Leimgallerte in den trockenen Zustand überführen und 100 kg trockenen Leimes erzeugen kann, nicht weiter einschränken.

Was diese Vorbehalte betrifft, so ist zunächst der Verlauf, den die Trocknung der Gallerttafeln nimmt, einer Be-

trachtung zu unterziehen. Eine solche Tafel trocknet um so langsamer, je dicker sie ist, und je weiter die Entwässerung fortgeschritten ist, weil sich ihre Oberfläche mit einer Kruste überzieht, die den Austritt des Wassers sehr erschwert, ganz abgesehen davon, daß die Bewegung des Wassers in weitgehend entwässerter Leimmasse überhaupt eine erhebliche Verlangsamung erfährt. Im Verlaufe des Trockenvorganges ziehen sich die Tafeln zusammen; werden sie ungleichmäßig von dem trocknenden Luftstrome getroffen, so krümmen sie sich und verschrumpfen. Bei raschem Verlaufe des Trockenvorganges, also baldiger Erhärtung der Ober- und Unterfläche entweicht das Wasser aus den noch weichen Kantenflächen, so daß sich dort dicke Wülste der erhärtenden Leimmasse bilden. Diese Tafeln werden gern gekauft in der Annahme, daß solcher Leim „ergiebig" ist, weil die Brühe nicht zu weit eingedampft und die Trocknung nicht zu sehr in die Länge gezogen ist.

In Wirklichkeit sagt aber diese äußere Beschaffenheit der Tafel über den Wert des Leimes wenig oder gar nichts aus, und das Gleiche gilt von der Wahrnehmung, daß die Fäden des Netzes tiefe Spuren auf der unteren Tafelfläche hinterlassen. Derartige trockene Netzeindrücke können entweder dadurch hervorgerufen werden, daß die Gallerte beim Auflegen der Tafeln auf die Netze noch sehr weich war, oder dadurch, wenn auch seltener, daß sie infolge zu starker Wärmeeinwirkung im Beginne des Trockenvorganges wieder erweicht ist, ehe die Unterfläche zur Verkrustung gelangt ist. Die Gallerte ist also im Beginne des Trockenvorganges ihrem Schmelzpunkte nahe gewesen, ein Verhalten, das entweder auf eine mangelhafte Beschaffenheit der Leimmasse, oder auf ungenügendes Einengen der Brühe, oder endlich auf eine zu hohe Temperatur der Trockenluft im angegebenen Momente schließen läßt.

Die äußere Beschaffenheit einer Leimtafel kann überhaupt über ihre sog. inneren Eigenschaften, ihren Wert nur sehr ungenügende Auskunft geben. Das wichtigste Kriterium bei der Leimprüfung ist der S c h m e l z p u n k t d e r G a l l e r t e b e i b e s t i m m t e m W a s s e r g e h a l t e. Ist dieser niedrig, so verläuft die Trocknung langsam, da man die Temperatur des trocknenden Luftstromes nur wenig erhöhen darf, will man nicht Gefahr laufen, die Gallerte zu schmelzen. Ein hoher Schmelzpunkt der Gallerte ermöglicht dagegen eine schnelle Trocknung, da man die Temperatur der Luft dann unbedenklich relativ hoch halten, also in den meisten Fällen erheblich über die Temperatur der Außenluft steigern darf. Mithin müßte man, um das Vorhandensein von „Kantenwülsten" als Maßstab der „Er-

giebigkeit" einer Leimsorte benutzen zu können, den Wassergehalt der betreffenden Leimgallerte im Beginne der Trocknung kennen, was aber für den Käufer ausgeschlossen ist.

Ueber den Bedarf an Trockenraum und an Trokkenluft — um diesen kurzen Ausdruck zu gebrauchen — gibt folgende rechnerische Erwägung Auskunft. Bei der Berechnung dieses Bedarfes muß man natürlich von der Forderung ausgehen, daß auch unter den ungünstigsten Bedingungen hinsichtlich der Temperatur und des Feuchtigkeitsgehaltes der Außenluft ein befriedigendes Trocknungsergebnis erzielt werde.

Dazu seien folgende Annahmen gemacht: Die Temperatur des trocknenden Luftstromes soll 25 °C nicht überschreiten, da andernfalls ein Schmelzen der Gallerte zu befürchten ist. 1 cbm Luft vermag bei 25 °C 23 g Wasser aufzunehmen. Die Außenluft enthalte im cbm die Hälfte dieser Wassermenge (11.5 g), eine Annahme, die schon sehr feuchte Witterung voraussetzt. Im Verlaufe des Trockenvorganges sättige sich die Luft mit 90 % ihrer Aufnahmefähigkeit. 1 cbm Luft vermag unter diesen Bedingungen $23 \times \frac{90 - 50}{100}$ = 9,2 g Wasser der Gallerte zu entziehen. Nimmt man ferner an, daß man, um 100 kg trockenen Leimes zu erhalten, 122 kg Wasser der Gallerte entziehen muß (vergl. S. 102), so bedarf man dazu einer Luftmenge von $\frac{122}{0,0092} = 13260$ cbm Dementsprechend ist also die Leistungsfähigkeit des Ventilators zu bemessen.

Die Abhängigkeit von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Außenluft kann sich natürlich unter Umständen sehr unangenehm bemerkbar machen. Steigt die Tageswärme auf 25 °C, so darf man nur während der Nachtkühle dem Luftstrome Wärme zuführen. Ueberschreitet die Tageswärme 25 °C, so muß man den Verlauf des Trockenvorganges so zu gestalten suchen, daß die während der Nacht auf die Horden gebrachten Gallerttafeln vor dem Eintritt der hohen Tageswärme bereits mit einer ihre Verflüssigung verhindernden Kruste überzogen sind. Bleibt die Temperatur der Außenluft auch nachts zu hoch, so muß man den Betrieb bis zum Eintritt kühlerer Witterung einstellen, denn von der Möglichkeit, den Luftstrom zu kühlen, hat man wegen der Kostspieligkeit eines solchen Verfahrens bislang wohl noch keinen Gebrauch gemacht.

Die Erhöhung des Leimgehaltes der Brühe auf mehr als 50 % ist in der Praxis kaum durchführbar, denn man erhält dann einen dicken, viskosen, schwer zu behandelnden

Syrup, indessen kann man, wenn es sich darum handelt, den Betrieb während der ja meistens nur kurzen Dauer einer Hitzeperiode in Gang zu halten, durch Zusatz von hoch schmelzendem Gelatineleim zur Brühe deren Schmelzpunkt so weit erhöhen, daß man die über 25°C warme Trokkenluft unbedenklich auf die Gallerte einwirken lassen darf. Dieser Kunstgriff ist zwar auch recht kostspielig, aber man wird sich doch manchmal seiner bedienen, da die zeitweilige Unterbrechung des Betriebes noch weit größere Kosten verursachen und überdies schwerwiegende Mißstände im Gefolge haben kann. Insbesondere sei noch darauf hingewiesen, daß die Brühe, wenn sie nicht sofort verarbeitet wird, zumal bei stark elektrisch geladener Atmosphäre (Neigung zu Gewitter), häufig eine Zersetzung erfährt, deren Chemismus noch der Aufklärung harrt; sie wird schmutzig-bräunlich, trübe, glanzlos und liefert unverkäuflichen Leim.

Ein heroisches Mittel, indessen mehr Vorbeugungs-, als Heilmittel, zur Verhütung einer Zersetzung der Leimbrühe ist reichlicher Zusatz von Schwefligsäure, sei es durch Einleiten des Gases, oder durch Mischen mit einer Lösung von Schwefligsäure (auf 1000 l Brühe 25 l 5%iger Schwefligsäurelösung). Versagt auch dieses Mittel, so muß man die Brühe wieder den Verdampfern zuführen, und diesen letzten Ausweg wird man auch beschreiten müssen, wenn die Gallerttafeln Zersetzungserscheinungen zeigen. Daß hierbei übrigens, wie Cambon meint, der Ozongehalt der Luft eine Rolle spielt, ist weniger wahrscheinlich, als daß bakterielle Lebenstätigkeit den Zersetzungsvorgang einleitet. Man hat auch, und nicht erfolglos, versucht, die drohende Zersetzung der Gallerte dadurch zu verhüten, daß man der in den Trockenraum tretenden Luft Schwefligsäuredampf, den man durch Verbrennen von Schwefel erzeugt, beimischt.

Im allgemeinen ist die Anwendung dieser Kunstgriffe und Vorbeugungsmittel gegen die durch zeitweise erhöhte Außentemperatur drohende Schädigung des Fabrikates einer kurzfristigen Stillegung des Betriebes weit vorzuziehen, denn diese hat einschneidendere Mißstände im Gefolge, als es auf den ersten Blick scheint. So erhält man z. B. sowohl bei der Außerbetriebsetzung, wie bei der Wiederinbetriebsetzung der Dämpferbatterie Brühen, die einen sehr minderwertigen Leim liefern. Und derartige Mißstände treten bei einer solchen Betriebsstörung an allen Ecken und Enden zutage.

Was die Anlage des Trockenraumes betrifft, so eignet sich am besten die Tunnel- oder Kanalform. Man stellt ihn aus fensterreichem Ziegelmauerwerk her, der bei den Praktikern herrschenden Ansicht Rechnung tragend,

daß die Trocknung bei Lichtzutritt helleren Leim liefert, als bei dessen Ausschluß. Für die Abmessung des Tunnels ist in erster Linie das physikalische Verhalten des trocknenden Luftstromes bestimmend. In einem sehr engen Kanal bewegt sich die Luft mit zu großer Geschwindigkeit, und die Trocknung verläuft dann leicht unregelmäßig. Das Gleiche ist bei zu großer Weite des Kanals der Fall, da der Luftstrom dann nicht alle Teile des Raumes gleichmäßig bestreicht. Die Länge des Kanals muß also zur Leistungsfähigkeit des Ventilators in einem geeigneten Verhältnis stehen. Seine Breite richtet sich nach der der Hordenwagen, die zweckmäßigerweise etwa 1 m betragen soll. Die Höhe ist auf ca. 1.88 m zu bemessen, damit ein erwachsener Mensch den Kanal in aufrechter Haltung begehen kann.

Den mit galvanisiertem Eisendraht bespannten Horden gibt man eine Länge von 2 m und eine Breite von 1 m; ihre Rahmen bestehen aus zwei hölzernen Längsleisten von 7 bis 8 cm Höhe und zwei schmalen Querleisten. Zwanzig mit Gallerttafeln beschickte Horden werden auf einander gesetzt, so daß die Längsleisten die geschlossenen Seitenwände bilden. Die Schmalheit der Querleisten ermöglicht dann dem Luftstrome, sämtliche Gallerttafeln zu bestreichen. Wenn das Untergestell, bezw. die Räder des Hordenwagens eine Höhe von 20 bis 40 cm haben, so bleiben noch 5 cm Spielraum in der Vertikalen, und mehr braucht auch der seitliche Spielraum nicht zu betragen. Man soll überhaupt die ganze Anlage so gestalten, daß der trocknende Luftstrom nur dort passieren kann, wo er Trocknungsarbeit verrichtet; deshalb deckt man den Raum innerhalb und außerhalb des Schienenweges soweit mit Betonmauerwerk ab, wie es ohne Hinderung des Verkehrs der Hordenwagen möglich ist. Die Anzahl der Hordenwagen richtet sich nach der Länge des Trockenkanales, und diese, wie bemerkt, nach der Leistungsfähigkeit des Ventilators.

Ob die den Ein- und Ausgang des Kanals abschließenden Türen im vertikalen oder horizontalen Falz oder in Charnieren (Angeln) sich bewegen, ist minder wichtig, wichtig aber ist, daß die Fugen gut gedichtet sind, damit die Verbindung des warmen Luftstromes mit der Außenluft nur auf dem gewünschten Wege erfolge. Im Kanale werden an geeigneten Stellen, an denen man erforderlichen Falles Schaulöcher vorsieht, Thermometer und Psychrometer (Feuchtigkeitsmesser) angebracht, um einerseits die Temperatur des Luftstromes fortlaufend messen und andererseits sich darüber unterrichten zu können, ob der Feuchtigkeitsgehalt, den der Luftstrom beim Eintritt in den und beim Austritt aus dem Kanal besitzt, auf einen vorschriftsmäßigen Verlauf des Trockenvorganges

schließen läßt. Zweckmäßig ist es, auf Grund der Betriebserfahrung Tabellen zu entwerfen, in denen die Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes, die der Luftstrom je nach dem Feuchtigkeitsgehalte und der Temperatur der Außenluft im Verlaufe des Trocknungsvorganges erfährt, verzeichnet wird. Man ist dann in der Lage, sich über die Leistungsfähigkeit des Trocknungsbetriebes jederzeit zu unterrichten und etwaige Störungen sofort zu entdecken.

Uebrigens muß man durch Anbringung zwischengeschalteter zurückklappbarer Diaphragmen an geeigneten Stellen dafür sorgen, daß eine ausreichende Durchmischung der Luft im Trockenkanale stattfindet, daß also der zugeführte warme Luftstrom gehindert wird, nur die obere Hälfte des Trockenraumes zu durchstreichen. Auf die Regelung der Temperatur ist natürlich größte Sorgfalt zu verwenden, und an die Leistungsfähigkeit des Ventilatores muß man ebenfalls hohe Anforderungen stellen.

Wenn man dem Trockenkanale eine Länge von 22 m gibt, so kann man ihn mit 10 Hordenwagen beschicken; dann bleibt hinten und vorn noch ein freier Raum von je 1 cbm. Jeder Hordenwagen wird mit höchstens 200 kg Gallerttafeln belegt, die etwa 100 kg trockenen Leimes liefern. Je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Außenluft nimmt die Fahrt eines Hordenwagens durch den Kanal 6 bis 8 Tage in Anspruch. Man bringt natürlich das Gegenstromprinzip zur Anwendung, so daß mit dem am weitgehendsten entwässerten Leime die wärmste und trockenste Luft in Berührung kommt. Bei kalter Witterung muß man die den Kanal verlassenden, 25 bis 30 °C warmen Tafeln zunächst in einen mäßig erwärmten Raum bringen, da sie, wenn ihre Abkühlung zu plötzlich erfolgt, Sprünge bekommen und rissig werden. Die dem Kanale zugeführte Luft soll möglichst staubfrei sein, man muß sie daher eventuell durch ein geeignetes Gewebe filtrieren.

Das Einfahren eines zuvor beschickten Hordenwagens am einen Ende, und das damit verbundene Herausfahren eines Wagens am anderen Ende des Kanals soll möglichst schnell erfolgen, damit die beiden Abschlußtüren nur kurze Zeit offen zu sein brauchen. Um das Fortbewegen des ganzen Wagenzuges zu erleichtern, gibt man dem Schienenwege eine leichte Neigung von einigen Millimetern per Meter. Der trocknende Luftstrom soll bei seinem Eintritt in den Kanal etwa 25—30 ° C, bei seinem Austritt 15—18 ° C warm sein. Zeigt sich bei hohem Feuchtigkeitsgehalte der zugeführten und infolgedessen erst recht der den Kanal verlassenden Luft eine Art von Taubildung auf den schon fast fertig getrockneten Tafeln, so muß man, um die Gefahr des Schimmelns der Leimtafeln zu verhüten, die Zahl

der im Trockenkanale befindlichen Hordenwagen vermindern und die Temperatur des Luftstromes etwas erhöhen.

Die fertig getrockneten Tafeln sollen beim Beklopfen einen hellen, keinen dumpfen Klang geben, sie sollen sich nicht biegen, sondern nur brechen lassen und sie sollen möglichst frei von stinkenden Anteilen sein. Ueber diese Geruchsprüfung findet man Näheres im letzten Abschnitte (S. 171).

Manche Fabrikanten versehen die Leimtafeln nicht, wie oben geschildert, schon vor, sondern erst nach der Trocknung mit ihrem Firmenstempel. Zu diesem Zwecke taucht man die Tafeln in laues Wasser, läßt mittels der Stempelmaschine Firma und Warenmarke auf die erweichte Oberfläche drucken, bringt die Tafeln, sie nur an einer Ecke berührend, auf Horden oder mit Drähten bespannte Gestelle und unterwirft sie einer kurzen Trocknung. Man lagert sie dann in Behältnissen, die vor Staub und Feuchtigkeit geschützt sind und verpackt sie erst kurz vor der Absendung. Bei der Verpackung ist auf feste Lagerung Wert zu legen, damit der mit dem Transport zumeist unvermeidlich verbundene Bruch sich auf einen möglichst geringen Anteil erstrecke.

Bezüglich anderer in Vorschlag gebrachter und z. T. auch in Gebrauch stehender Trocknungsarten sei folgendes bemerkt. Die Trocknung in größeren, d. h. besonders höheren heizbaren Räumen ist unzweckmäßig, da es dann kaum möglich ist, eine gleichmäßige Verteilung der Temperatur zu erzielen, auch wenn man über Dampfheizung und Ventilationsvorrichtungen verfügt. In wie weit kleinere Leimfabriken in der Lage sind, das oben geschilderte Kanaltrocknungsverfahren zur Anwendung zu bringen, das hängt vom gegebenen Falle ab. Dawidowsky empfiehlt zur Heizung des Trockenraumes einen unterhalb dieses Raumes aufgestellten Regulierfüllofen, der doppelt ummantelt ist. Der Ofen besteht aus einem gußeisernen, angegossene Rippen tragenden Zylinder, der mit zwei Hälsen versehen ist. Durch den einen wird der Heizstoff geführt, durch den anderen tritt die Verbrennungsluft ein, deren Menge natürlich regelbar ist. Der Zylinder ist von Blechmänteln umgeben, zwischen denen der regelbare, zur Erwärmung der Trockenstube dienende warme Luftstrom emporsteigt. Großes Vertrauen läßt sich mit dem besten Willen zu dieser Trocknungsapparatur nicht fassen, deren Anordnung den Eindruck erweckt, daß man es mit einer ausgeklügelten, in der Theorie sich ganz nett machenden, in der Praxis sich aber nur mangelhaft bewährenden Einrichtung zu tun hat.

In noch höherem Maße gilt letzteres von dem Vorschlage, die Gallerttafeln einer Vortrocknung zu unterziehen, indem man sie auf Tücher legt, die mit einem wasseranziehen-

den Salze bestreut sind. Die so vorgetrockneten Tafeln sollen dann auf Schnüre aufgereiht und bei verhältnismäßig hoher Temperatur nachgetrocknet werden. Dagegen ist die Inanspruchnahme der Dienste des verminderten Luftdruckes zur Trocknung, also die Benützung sog. Vakuumtrockenschränke an sich sehr empfehlenswert, indessen wird sich diese Vorrichtung für den Kleinbetrieb wohl reichlich kostspielig stellen, und für den Großbetrieb wegen der erforderlichen großen Dimensionen nicht gerade sehr geeignet sein.

H. Schimmel (D.R.P. 232715) läßt den trocknenden Luftstrom abwechselnd über die auf den Hordenwagen befindlichen Gallerttafeln und über eine hygroskopische Masse hinwegstreichen, so daß er also nach Passierung jedes Hordenwagens eine Entwässerung erfährt; es ist indessen zu besorgen, daß das Maß dieser Entwässerung nur gering sein wird. — Kurz erwähnt seien ferner ein von G. Dengerling (D.G.M. 591346) konstruierter mechanischer Trockenapparat für Leimplatten (Chemiker-Zeitung 1914, 362) und ein von C. H. Campbell und der American Glue Co. (Usamerik. Pat. 1047165 und 1184071) ausgearbeitetes Trocknungsverfahren (Chemiker-Ztg. 1913, 62; 1914, 362; 1916, 740). — R. Honneger (D.G.M. 477691) empfiehlt die Verwendung von Aluminiumgeflechthürden als Unterlage für die Gallerttafeln, um die Bildung von Rostflecken zu vermeiden (Chemiker-Ztg. 1911, 1114). — Winternitz redet der Zugabe eines geringen Prozentsatzes Formalin zur Leimbrühe das Wort; die Schimmelbildung während des Trocknungsvorganges soll dadurch verhütet und die Haut- oder Krustenbildung beschleunigt, also einem Zerfließen auf den Netzen bei Einwirkung zu hoher Temperatur vorgebeugt werden (Chemiker-Ztg. 1904, 868). Hierzu sei bemerkt, daß der den Schmelzpunkt der Leimgallerte erhöhende Einfluß des Formaldehyds auf einer Vergrößerung der Molekelaggregate beruht. Durch eine solche Vergrößerung wird aber die Klebkraft des Leimes verringert, indessen kann man durch längeres Siedenlassen der Leimlösung den Formaldehyd wieder verflüchtigen, die Molekelaggregate verkleinern und die Klebkraft erhöhen.

Auch die von L. Melzer gegebenen, bei der Trocknung der Gallerttafeln zu beobachtenden Vorschriften mögen hier kurze Erwähnung finden. Die Temperatur des Luftstromes, dem die frisch in den Trockenkanal eingeführten Gallerttafeln ausgesetzt sind, soll 18 bis 20° C nicht überschreiten, die Tafeln sollen höchstens 8 mm dick sein. Die Hordenwagen soll man innerhalb 24 Stunden höchstens um das Dreifache ihrer Länge vorschieben; dieser Forderung hat die Länge des Trockenkanals zu entsprechen. Die Temperatur des in den Ka-

nal eingeblasenen oder eingesogenen Luftstromes soll etwa 26° C betragen. Jeder Heizkörper soll mit eigener Dampfleitung versehen sein, damit die vorgeschriebenen Wärmegrade leichter innegehalten werden können, und etwaige Ausbesserungen der Heizkörper weniger Störung verursachen. Die Spannung des Heizdampfes soll nicht unter 5 Atm. betragen. Die den Kanal verlassenden Leimtafeln soll man auf Trockenböden bei 35°C nachtrocknen. Bei hoher Außentemperatur soll die Geschwindigkeit des Luftstromes verringert werden, um der Gefahr einer die Trocknung erschwerenden, zu schnellen Hautbildung zu begegnen. Der Wassergehalt der genügend getrockneten Tafel soll 10 bis 12 % nicht übersteigen (Kunstdünger- und Leim-Ztg. 1903, No. **66** und **17**, 254 und 266).

Das sind z. T. ganz unverständliche Vorschriften. Unverständlich ist, warum die Temperatur des eintretenden Luftstromes, der ja zunächst mit Leimtafeln in Berührung kommt, die schon von einer genügend starken Haut umgeben sind, nicht über 26°C betragen soll. Unverständlich ist auch, wie man in der warmen Jahreszeit der Forderung genügen soll, die Temperatur der den Trockenkanal verlassenden Luft auf 18 bis 20°C herabzudrücken. Unverständlich ist ferner, warum die geringe Erwärmung des Luftstromes mittels Dampf von 5 Atm. Spannung, und nicht mittels Rückdampf (Abdampf) erfolgen soll. Unverständlich ist endlich, daß bei hoher Außentemperatur die Hauptgefahr in zu starker Hautbildung und nicht vielmehr in der Verflüssigung der Gallerte bestehen soll.

---

6. Andere Verfahren zur Ueberführung der Leimbrühe in den trockenen Zustand.

Es handelt sich hier in erster Linie um die Herstellung von Leimpulver unmittelbar aus der konzentrierten Brühe. Früher benutzte man zu diesem Zwecke rotierende, innen mit Dampf geheizte Trommeln, die in die Brühe einige Zentimeter tief eintauchen. Die der Trommelwandung anhaftende dünne Brühenschicht trocknet rasch während der langsamen Umdrehung, und ein Schaber nimmt die Leimschicht als feines Pulver von der Trommelwandung ab. Das Gelatinierungsvermögen des auf solche Weise gewonnenen Leimpulvers wird indessen durch die Einwirkung der hohen Temperatur der Trommelwandung merklich verringert; man ist daher zur Benutzung von sog. Vakuum-Eintauchtrommeln übergegangen, wie solche von Emil Paßburg in Berlin und P. Neubäcker in Danzig gebaut worden. Der Neubäcker'sche Dünnschichttrockner besteht aus einem Einziehgefäße, einer Mulde, einer rotierenden Trommel, einem Auffanggefäße, einem Kondensator und einem Sammelgefäße für das Kondensat. Die Trocknung erfolgt unter stark vermindertem Luftdruck (im „Vakuum") bei einer Temperatur von etwa 45° C, sie nimmt nur wenige Sekunden in Anspruch, so daß dem Leime seine Gelatinierfähigkeit voll erhalten bleibt. Zur Ermöglichung eines kontinuierlichen Betriebes sind unter dem Trommelgehäuse zwei Aufnahmebehälter für das Leimpulver angeordnet, deren einer entleert wird, während der andere sich füllt.

O. Ruf (D.R.P. 312100) führt die Leimbrühe durch lang andauernde, geeignete mechanische Behandlung, wie Schlagen, Rühren usw., in eine mit einer Unzahl kleiner Luftbläschen durchsetzte, homogene Masse von schlagsahneartiger Beschaffenheit über und erzielt dadurch einen schnellen Verlauf des Trockenvorganges. Beispielsweise bringt man die Brühe in eine mit rasch laufenden Schlagflügeln oder -bolzen ausgerüstete Trommel und führt sie nach einer Bearbeitungsdauer von 10 bis 12 Minuten bei 40 bis 50° C auf die Wandung einer geheizten, etwa 60° C warmen Trockenwalze über. Die von Luftbläschen durchsetzte Masse gibt das Wasser leicht ab, so daß sie binnen wenigen Sekunden die Beschaffenheit eines trockenen Pulvers annimmt. Ein störendes sog. „Schmieren" findet dabei nicht statt, man kann daher das Pulver in Formen pressen. Das die Schlagtrommel verlassende luftdurchsetzte Leimgut läßt sich auch durch Abkühlung in starre Beschaffenheit bringen. — Kitsee (Usamerik. Pat. 883722) hat ein seltsames Trocknungsverfahren ersonnen; er läßt nämlich eine durch einen evakuierten und geheizten Behälter fallende

und aus einem Schlitz herausgepreßte Leimschicht auf einer Trommel sich aufwickeln. Wie man sich das Herausgepreßtwerden der Leimschicht aus einem evakuierten Behälter vorzustellen hat, bleibt dunkel.

An dieser Stelle mag auch die Herstellung von Leimpulver durch Vermahlen von Leimtafeln erwähnt werden, sei es daß die äußere (Bruchleim) oder die innere Beschaffenheit der betr. Leimsorten Anlaß zu diesem Verfahren gibt. Und eben die Tatsache, daß durch Mahlen erzeugtes Leimpulver hinsichtlich der Gelatinierfähigkeit und des Klebvermögens meistens dem Tafelleim erheblich nachsteht, hat ein Vorurteil gegen die Pulverform überhaupt geschaffen, obschon man sich sagen müßte, daß das nach dem oben geschilderten, die Vakuum-Eintauchtrommel benutzenden Verfahren hergestellte Leimpulver gemäß seiner Erzeugungsweise dem Tafelleim an innerem Werte eher überlegen sein wird, und daß die Tafelform an sich durchaus keine Gewähr für die gute Beschaffenheit einer Leimsorte bietet. Aber, da seit langer Zeit viel geringwertiges Leimpulver auf den Markt gebracht ist, so wird die Besiegung jenes Vorurteiles nicht leicht sein, zumal der zu Gunsten der Pulverform sprechende Vorzug größerer Handlichkeit bei der üblichen Verwendungsweise des Leimes nicht schwer in's Gewicht fällt. Eher könnte man auf den geringeren Wassergehalt und die stets gleichbleibende äußere Beschaffenheit des Leimpulvers zu seiner Empfehlung hinweisen.

Zur Vermahlung des Leimes hat sich die von Friedr. Krupp A.G. Grusonwerk gebaute, als „Cyclone Pulverizer" bezeichnete Schlagkreuzmühle vorzüglich bewährt. Sie besteht aus einem senkrechten Mahlgehäuse mit regulierbarer Aufgabevorrichtung, einem mit großer Geschwindigkeit (minutlich 4000 Umdrehungen) laufenden Schlagkreuze und einem Aufsatze mit Ventilator. Das Gut wird von den Armen des Schlagkreuzes unausgesetzt gegen die Wandung des Mahlgehäuses geworfen und nachdem es allmählich zerrieben ist, durch die Spalten eines Rostes in dem vom Aufsatze umschlossenen oberen Raum geschleudert. Aus diesem wird das Leimpulver durch den Ventilator beständig abgesaugt und in eine Staubkammer geblasen, während der schwerere griesartige Anteil infolge einer eigenartigen Ablenkung des Luftstromes abgetrennt wird und an der der Aufgabevorrichtung zugekehrten Gehäusewand in den Mahlraum zurückfällt. Der Feinheitsgrad des Mahlerzeugnisses wird durch die Umlaufgeschwindigkeit des Ventilators, also durch die Stärke des Luftstromes bestimmt; größere Geschwindigkeit gibt gröberes, geringere feineres Pulver. Die Oeffnungen der geräumigen Staubkammern sind mit Filterstoff verkleidet, durch den die angesaug-

te Luft entweicht, während das staubfeine Pulver zurückgehalten und abgesackt wird. Die stündliche Leistung eines „Cyclone Pulverizers“ No. 0 beträgt ca. 100 kg Leimpulver von einem dem Siebe No. 60 entsprechenden Feinheitsgrade.

Man pfegt oder pflegte die Leimfabrikate unter allerlei geographischen oder ihren Verwendungszweck bezeichnenden Namen auf den Markt zu bringen, wie z. B. Kölner Fassonleim (kurze dicke, sehr harte Tafeln), Pariser oder Hutleim (weiche, braune, gelatosereiche Tafeln), Russischer Leim (undurchsichtige, mit Schwerspat versetzte, schmutzige weiße, harte Tafeln), Französischer Leim (dünne, helle, quadratische Tafeln), Patentleim (stark glänzende Tafeln ohne Netzeindrücke), Vergolderleim (hellgelbe, dünne, sehr harte Blätter), Pergamentleim, Appreturleim usw.

Die meisten dieser Bezeichnungen haben heutzutage ihre Bedeutung als Angaben über die Eigenschaften der betreffenden Leimsorte verloren.

B. Die Erzeugung der Gelatine.

Es ist bereits betont worden, daß sich die Gewinnung der Gelatine aus den Rohstoffen grundsätzlich nicht von der des Leimes unterscheidet. In beiden Fällen handelt es sich um die Vorbehandlung der kollagenhaltigen Stoffe, als welche vorwiegend Haut und Knochen in Betracht kommen, ferner um die Umwandlung des Kollagens in Glutin, die Lösung und Abtrennung des letzteren, das Einengen der erhaltenen Glutinlösung und die Ueberführung der aus der konzentrierten Brühe erhaltenen Gallerte in feste Form mittels des Trocknungsverfahrens. Es kann also im wesentlichen auf das in diesem Abschnitt unter A Gesagte verwiesen werden, indessen sind zwischen Leim- und Gelatinefabrikation doch gewisse Unterschiede vorhanden, auf die hier etwas näher eingegangen werden soll.

Was zunächst die Vorbehandlung betrifft, so ist dem im vorigen Abschnitte (II) Gesagten nur wenig mehr hinzuzufügen. Als Rohstoffe für Hautgelatine sind die Abfälle von Kalbshäuten, sowie Kalbsköpfe und Felle von Lämmern und jungen Ziegen am geschätztesten, die sehr sorgfältig mittels Kalkens, oder zweckmäßiger durch Behandlung mit schwacher Aetznatronlauge von Fett, Fleisch, Blut und Haaren befreit werden müssen. Vor der Verwendung von Knorpeln, Sehnen und Schwänzen wird gewarnt, da sie der Gelatine eine dunklere Färbung und einen „leimigen“ Geruch erteilen sollen.

Die etwa 5 % Aetznatron enthaltende Lauge, die vor dem Kalke den Vorzug energischeren Einwirkens und leich-

terer Auswaschbarkeit besitzt, läßt man 10 bis 12 Tage hindurch bei Zimmertemperatur (ca. 18 ° C) mit dem Hautmaterial in Berührung. Die Dauer des „Kalkens“ richtet sich nach der Herkunft und der Beschaffenheit des Hautgutes, ob es roh, grün gesalzen, getrocknet oder vorgekalkt angeliefert wird. Man soll die gelbe Brühe, die sich als obere Schicht nach mehrtägiger Einwirkung der Kalkmilch absetzt, abschöpfen und frische Kalkmilch nachgeben, man soll ferner die Kalkmilch täglich mehrmals aufrühren und darauf achten, daß das aufquellende Hautgut stets von Kalkmilch bedeckt ist, da es sonst austrocknet oder gar fault. Nach 8 bis 10 Tagen soll die Kalkungs- oder Aescherungsgrube entleert, gereinigt, und das Hautgut in umgekehrter Reihenfolge wieder eingepackt und eingekalkt werden. Dieses Umsetzen soll je nach der Beschaffenheit des Hautgutes drei- bis viermal wiederholt werden. Im übrigen sei auf die früheren, die Vorbehandlung des Hautgutes betreffenden Bemerkungen (S. 25) verwiesen, insbesondere auch bezüglich der Verwendung von Hautzerreißungsmaschinen, Einkalktrommeln, sowie hinsichtlich der Prüfung des gekalkten oder mit Aetzlauge behandelten Hautgutes.

Das durch ausgiebige Behandlung in der Waschtrommel vom größten Teile des Kalkes oder der Natronlauge befreite Hautgut wird entweder zunächst noch mit verdünnter Salzsäure gewaschen oder — was wohl zweckmäßiger ist — gleich einer intensiven Bleichung mit Schwefligsäure unterworfen. Früher entwickelte man diese durch Verbrennung von Schwefel, jetzt macht man wohl meistens von den mit flüssiger Schwefligsäure gefüllten Bomben Gebrauch. Der Bleichungsvorgang selbst wird in sehr verschiedener Weise zur Ausführung gebracht, indem man das Hautgut entweder mit einer Schwefligsäurelösung oder in Bleichkammern mit gasförmiger Schwefligsäure behandelt. In diesen hermetisch abdichtbaren Kammern sind Holzgestelle angeordnet, auf denen die mit Jute bespannten, zur Aufnahme des Hautgutes dienenden Horden gelagert sind. Das zu bleichende Gut wird in völlig durchnäßtem Zustande in die Kammer gebracht; dann leitet man so lange Schwefligsäure ein, bis aus einer im obersten Teile der Kammer angebrachten, mit Holzstöpsel verschließbaren Oeffnung Schwefligsäure in reichlichem Maße austritt. Das dem Hautgute anhaftende Wasser sättigt sich mit der Schwefligsäure und diese dringt auch in das Gewebe ein, so daß es eine Waschung mit sehr verdünnter Natronlauge bedarf, um sie zunächst zu binden und dann durch fortgesetzte Waschung mit Wasser aus dem Hautgute zu entfernen. Die Dauer der Bleichung bemißt man meistens auf 12 bis 24 Stunden.

Das zur Gelatineerzeugung bestimmte Knochengut unterwirft man dem im vorigen Abschnitte (S. 36) geschilderten Mazerationsprozesse. Dort sind auch mehrere Vorschläge zur Bleichung des Osseïns mitgeteilt und besprochen, und ferner ist auf die Verfahren zur Entmineralisierung des Osseïns und zur Abtrennung des Eiweißes hingewiesen.

Die Umwandlung des Kollagens in Glutin und dessen Lösung erfolgt, wie bereits bemerkt, heutzutage wohl meistens im kontinuierlichen Betriebe und in der oben unter A geschilderten Weise (vergl. S. 53). Von älteren Verfahren mag das von L. Thiele für die Gelatinegewinnung angegebene hier kurz geschildert werden. Man füllt den Sudkessel zu ein Drittel mit Wasser, erwärmt es auf 60° C und trägt das Hautgut oder das Osseïn ein. Da das Wasser dadurch abgekühlt wird führt man etwas Dampf zu, doch soll die Temperatur 50° C nicht überschreiten. Nach etwa 2½ Stunden läßt man den ersten Abzug ab, nach einer weiteren zweistündigen Einwirkungsdauer unter Steigerung der Temperatur auf 55° C den zweiten, abermals nach zwei Stunden unter Erhöhung der Temperatur auf 60° C den dritten, und wieder nach zweistündiger Einwirkungsdauer bei 70° C den vierten. Schließlich unterwirft man das Hautgut noch einer Auskochung. Bei Inarbeitnahme guter Rohstoffe und vorschriftsmäßigem Verlaufe der Aufschließung und Lösung kann man auf eine Ausbeute von 15.5 % rechnen, und zwar liefert ein Sud von 4000 kg Hautgut beim ersten Abzuge etwa 120, beim zweiten und dritten 380 und beim vierten und fünften Abzuge etwa 120 kg Gelatine, bezw. Leim. Der erste Abzug gibt Speisegelatine, der zweite und dritte Industriegelatine, der vierte Gelatineleim, der fünfte Leim. Durchschnittlich beträgt der Gehalt der Brühe an wasserfreier Gelatine etwa 6 %. Bei der Verarbeitung setzt sich eine Fettschicht ab, die man mittels Ablassen der fettfreien Brühe durch einen am Boden des Behälters angebrachten Hahn abtrennt. Den, wie bei allen derartigen Scheidungsverfahren, im Behälter verbleibenden Restanteil führt man in ein kleines Scheidungsgefäß über.

Ein von L. Thiele (Usamerik. Pat. 989826) angegebner Aufschließungs- und Lösungsapparat besteht aus einem zylindrischen Behälter mit konisch gestaltetem Boden, einem Siebeinsatz zur Aufnahme des Hautgutes oder Osseïns und Heizkörpern, die unter und um den Siebeinsatz angeordnet sind und auch zur Offenhaltung des eingebauten Filterelementes dienen. Eine im konisch gestalteten Helme des Behälters angeordnete Streudüse besprüht das Hautgut oder Osseïn mit heißem Wasser. An der Spitze des Konusbodens befindet sich

ein Syphonrohr zur kontinuierlichen Abheberung der Gelatinelösung. Derartige Apparate, von denen z. B. einer die Dienste der Zentrifugalkraft in Anspruch nimmt, während bei einem andern das Gut mittels einer Schnecke kontinuierlich fortbewegt wird, sind vielfach konstruiert worden, haben aber im allgemeinen wenig Beifall gefunden.

Ueber die Klärung und Filtration der Brühe ist unter A 2 (S. 73) bereits das Wissenswerte mitgeteilt worden. Bezüglich der bei Gelatinebrühen empfohlenen Klärung mittels Eiweiß lauten die Urteile — ganz abgesehen vom Kostenpunkte; in heutiger Zeit kann ja von Eiweißklärung wohl überhaupt keine Rede sein, wenigstens nicht in den valutaschwachen Ländern — anscheinend ziemlich absprechend. Die Eiweißklärung erfordert ein Erhitzen der Brühe auf ziemlich hohe Temperatur (ca. 90° C), ferner soll den mit Ei- oder Blutalbumin geklärten Brühen ein seifenartiger, sich auch bei der daraus gewonnenen Gelatine bemerkbar machender Geruch anhaften.

Bei Verwendung vorzüglichen Rohstoffes und zweckentsprechender Arbeitsweise kann man die Gelatinebrühe gleich bei ihrer Gewinnung so konzentriert erhalten, daß sie ohne weitere Einengung zum Erstarren gebracht und getrocknet werden kann, zumal wenn es sich um die Herstellung der sog. Dünnblattgelatine handelt, deren Erzeugung die Verwendung einer verhältnismäßig dünnen Brühe geradezu fordert. Andernfalls engt man die etwa 6 % Gelatine enthaltenden Brühen auf einen Gehalt von 12 bis 20% ein und benutzt dazu die unter A. 3. (S. 79) geschilderten Mehrkörpervakuumverdampfer. Während man bei der Konzentrierung der auf Leim zu verarbeitenden Brühen der Dienste verminderten Luftdruckes nicht unbedingt bedarf, soll man die empfindlichen Gelatinebrühen bei möglichst niederer Temperatur einengen, also sie der Einwirkung stark verminderten Luftdruckes aussetzen. Die Brühen werden dann einer nochmaligen Bleichung unterworfen und hierauf in die Gallerttafelform übergeführt, und zwar nicht, wie meistens bei der Leimherstellung, über den Umweg der Blockform mittels Schneidemaschinen in die Tafelform, sondern unmittelbar in diese mittels der sog. Auflegemaschinen.

Den von Hewitt und Gebr. Köpff konstruierten Auflegemaschinen hat sich die Erstarrungsapparatur Schill & Seilacher's überlegen gezeigt. Bei dieser wird ein Aluminiumtransportband von 60 m Länge und 65 cm Breite, das die Gelatinebrühe aufnimmt, über und unter Kühlbehältern — als solche sind auch die das Band tragenden Scheiben oder Trommeln ausgebildet — fortbewegt. Als vorzüglicher Wärme-, bezw. Kälteleiter bringt das Aluminiumband die Brühe schnell zum Erstarren und liefert, da es völlig eben aufliegt, ein Gelatineband von stets gleicher Dicke. Der

Strom der auf das Band fließenden Brühe wird durch eine Schwimmervorrichtung gemäß dem Mariotte'schen Prinzip geregelt. Wird als Kühlmittel flüssige Kohlensäure oder tief gekühlte Salzlösung benutzt, so ist ein Herabfließen der Brühe vom Metallband wegen deren schneller Erstarrung nicht zu befürchten. Die Kohlensäure wird durch einen Kompressor in ein zwischen dem rotierenden Metallband befindliches kupfernes Kühlschlangensystem gepreßt. An dem Wendepunkte des rotierenden Bandes ist ein Schneideapparat angebracht, der aus einer Anzahl von Messern — je nach der Breite des Bandes 6 bis 8 — besteht und das Gelatineband in ebensoviele Längsstreifen teilt. Diese werden von einem andern in gleicher Richtung aufwärts sich bewegenden Transportbande aufgenommen und durch Messer, die über einer untergelegten Walze in horizontaler Richtung rotieren, in Tafeln zerschnitten, die auf die durch Gliederketten unter dem Bande fortbewegten Trockenhorden fallen. Das Aluminiumband wird mittels Filzrollen, die in siedendes Wasser tauchen, ununterbrochen gereinigt. Ein solcher Auflegeapparat vermag natürlich, wenn er befriedigend funktioniert, an Zeit und Arbeit ein Erkleckliches zu sparen, da zu seiner Bedienung nur drei Personen nötig sind, indessen wird die Anwendung eines Kühlmittels, wie Kohlensäure, im allgemeinen wohl zu kostspielig sein. Betreffs der guten Funktionierung scheinen die Ansichten geteilt zu sein; jedenfalls steht vielerorts noch das ältere Verfahren der Herstellung und Zerschneidung von Gallertblöcken oder -klötzen im Gebrauch. Diese Blöcke bringt man in Kühlhäusern zum Erstarren, und zerschneidet sie dann mittels automatisch arbeitenden Maschinen, die gleichzeitig sechs solcher Blöcke zerteilen können.

Bezüglich des Trocknens der Gallerttafeln kann auf die oben unter A 5 (S. 95) gegebenen Darlegungen verwiesen werden. Die Temperatur im Trockenkanal kann höher gehalten werden, als beim Leime, da der Schmelzpunkt der Gelatinegallerte den der Leimgallerte durchschnittlich um ca. 10° C übersteigt, man kann also unbedenklich bei 30 bis 40° C trocknen. Die trockenen Tafeln oder Blätter läßt man häufig ein Wasserbad oder feuchtgehaltene Filzwalzen schnell passieren und trocknet sie dann nochmals kurze Zeit. Diese Anfeuchtung verleiht ihnen erhöhten Glanz.

Ueber die Bezeichnungen des Handels, unter denen die Gelatinefabrikate auf den Markt gebracht werden, ist folgendes mitzuteilen: Die aus den ersten und zweiten Abzügen der Gelatinebrühe stammenden Blätter erhalten die Bezeichnungen „Non plus ultra-Etikett", „Gold-extra-Etikett" und „Gold-Etikett". Dann folgen die Bezeichnungen „Silber"-, „Kupfer"- und „Schwarz-

Etikett" für die aus den vereinigten zweiten und dritten Abzügen, den dritten Abzügen allein und den vierten und fünften Abzügen der Gelatinebrühe stammenden Blättern. Ueber die äußere Beschaffenheit dieser 6 Sorten gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß:

Handelsbezeichnung	Farbe	Angabe über die Dicke d. Blattes	Anzahl der 1 kg wiegenden Blätter
Non plus ultra-Etikett	reinweiß	sehr dünn und biegsam	ca 480
Gold-extra-Etikett	reinweiß	dünn u. biegsam	„ 400
Gold-Etikett	fast weiß	ziemlich dünn und biegsam	„ 300
Silber-Etikett	gelbl. „	nicht mehr dünn	„ 250
Kupfer-Etikett	gelb	ziemlich dünn	„ 180
Schwarz-Etikett	„ braun	dick und spröde	„ 140—180

Von neueren Erfindungen auf diesem Gebiete seien noch folgende, übrigens meistens recht seltsam anmutende, kurz erwähnt: E. Hauck (D.R.P. 234859) will feinste Gelatine aus Brühe herstellen, die durch Extraktion gewöhnlichen Knochengutes mittels Schwefligsäure bei niederer Temperatur gewonnen worden ist. Der durch Behandlung des fein zerkleinerten Knochengutes erhaltene Brei wird mit etwas Kalkmilch unter mäßiger Erwärmung gemischt, dann setzt man Klärsalz (z. B. Alaun) zu, filtriert, dampft unter stark vermindertem Luftdruck ein und trocknet das Konzentrat in Formen. Die Schwefligsäure soll durch gründliches Auswaschen der fertigen Gelatinetafeln beseitigt werden, eine Manipulation, deren Ausführbarkeit begründetem Zweifel begegnet (Chemiker-Ztg., Repert. 1911, 295). — H. A. Halvorsen & Co. (Norweg. P. 23476) erzeugen Gelatine, indem sie die in Dünger- und Oelfabriken vom Fischfleisch abgepreßte Brühe mit Torfmull vermischen und das noch mehrmals mit neuer Brühe angereicherte Gemisch trocknen (Chemiker-Ztg., Repert. 1913, 697). — T. Tada (Schweiz. P. 90711) konzentriert Gelatinelösung bis zu einem Gehalte von 30 bis 60 %, gießt sie dann auf einen bis 20° C erwärmten Zylinder, setzt das erhaltene dünne Gelatineband kurze Zeit der Luft aus, schneidet es in Blätter und trocknet diese bei 40° C (Chem. Zentrbl. 1922, II, 331). — R. A. M. Quitty (Schweiz. P. 91189, Franz. P. 518756) giebt die Brühe auf eine lange biegsame Unterlage, die auf einer Trockentrommel getrocknet wird (Chem. Zentrbl. 1921, IV, 361). — Um das Ablösen der Blätter von der Unterlage zu erleichtern bestreicht die Firma C. H. Böhringer Söhne (Franz. P. 526920) sie entweder mit einer ein Phosphatid neben einem

gallensauren Salze enthaltenden Lösung, oder setzt diese Chemikalien der Gelatinelösung vor dem Ausgießen zu (Chem. Zentrbl. 1922, II, 148). — Ein Verfahren zum Trocknen von Gelatinetafeln hat das an Chr. Schwab erteilte französische Patent 447691 zum Gegenstand.

C. Die Leimgewinnung bei der Tierkadaververwertung.

Wie auf sämtlichen wissenschaftlichen und technischen Gebieten, so ist auch auf dem der Tierkadaververwertung der Erfindergeist in den letzten Jahrzehnten sehr rege gewesen und an mehr oder minder wertvollen Vorschlägen zur Vervollkommnung der bisher benutzten oder zur Einführung neuer Verfahren ist kein Mangel, wie der unten gegebene kurze Ueberblick über die einschlägige Patentliteratur zeigt.

Die bei der Tierkadaververwertung gewonnenen Hautprodukte sind Haut, Fett, Leim und Fleischmehl. Die sich mit dieser Verarbeitungsweise beschäftigenden Erfindungen behandeln in erster Linie die Aufschließung der Kadaver auf möglichst einfachem und wohlfeilem Wege und die Trennung des Fettes von der Leimbrühe. Der gewonnene Leim ist stets von minderwertiger Beschaffenheit, man bringt ihn daher in Gallertform auf den Markt für die Zwecke der Anstreicherei und Stukkaturarbeiten.

Während früher, d.h. in der Vorkriegszeit, der Gedanke, das Fett aus den Kadavern durch Extraktion mittels flüchtiger Lösungsmittel zu gewinnen, allmählich an Boden gewann, gibt man neuerdings wieder der Abscheidung des Fettes mittels des Dämpfverfahrens den Vorzug, da die Preise der in Betracht zu ziehenden fettlösenden Flüssigkeiten, sowie die Arbeitslöhne dermaßen gestiegen sind, daß der Extraktionsbetrieb völlig unrentabel geworden ist. Indessen ist Umstellung des Betriebes vom Extraktions- zum Dämpfverfahren ebenfalls mit großen Kosten verbunden, so daß man sich diesem Dilemma nur durch den Verzicht auf die gesonderte Gewinnung von Fett und Leim entziehen kann. Man erzeugt also gleichsam ein unentleimtes und unentfettetes Fleischmehl, eine Betriebsweise, deren allgemeine Einführung allerdings wegen der Verringerung der heimischen Produktion von relativ wohlfeilem Fett sehr zu bedauern wäre. Einstweilen steht hier auch noch hindernd im Wege, daß das Fleischmehl seltsamerweise nicht nach seinem Nährstoffgehalte gehandelt wird.

Bei der Gewinnung des Fettes durch Extraktion bleibt übrigens stets ein Teil der Leimbrühe im Fleischmehle,

während bei dem Dämpfverfahren ein Teil des Fettes darin zurückgehalten wird. Das Extraktionsverfahren liefert natürlich eine größere Ausbeute an Fett, als das Dämpfverfahren, aber das „Extraktionsfett" ist dunkler und minderwertiger als das Dämpffett, da die Lösungsmittel neben Fett auch Farb- und Geruchsstoffe, sowie andere verunreinigende Fremdstoffe in Lösung bringen.

Die durchschnittliche Ausbeute an Fett wird zu 7 bis 10 %, die an Leimgallerte zu 10 bis 15 % angegeben. Das Fleischmehl enthält etwa 50 % Proteïn, 5 % Fett (Rohfett) und 25 bis 30 % Kalziumphosphat. Die ohne Fettabscheidung gewonnene, zu Futterzwecken bestimmte Leimgallerte enthält ca. 70 % Proteïn (aus dem Stickstoffgehalte berechnet), 10 % Fett (Rohfett) und 15 % Wasser.

Im allgemeinen besteht die Tierkörperverwertungsapparatur aus eisernen Zylindern, in denen Siebtrommeln rotieren. Das diese Siebtrommeln passierende Kadavergut wird mit gespanntem Dampf behandelt, infolge dessen Fett und Leimbrühe abtropfen. Diese beiden Produkte werden dem Fettabscheider zugeführt, während das entfettete und entleimte Gut mittels Kugelmühlen oder anderer geeigneter Vorrichtungen zerkleinert und dann getrocknet wird. Die neueren Apparate arbeiten ohne Entwicklung stinkender Gase.

Im Nachstehenden soll nun eine Reihe neuerer Konstruktionen derartiger Tierkörperverwertungsapparate vorgeführt werden.

Einen Apparat zur Gewinnung fettfreier Leimbrühe haben sich Venuleth & Ellenberger und W. Schmidt patentieren lassen (D.R.P. 211574). Die Extraktionsapparate sind mit Fettabscheidern durch Röhren derart verbunden, daß mit den letzteren gearbeitet werden kann, wenn in den ersteren extrahiert wird. Durch Ventile wird das Fett und durch Hähne die Leimbrühe abgelassen. Das abwechselnde Oeffnen der Ventile setzt man so lange fort, bis die Extraktion beendet und sämtliches Fett abgeschieden ist. Zur Erwärmung wird der Abdampf aus den Extraktoren in die Abscheider geleitet (Chem. Ztg., Repert. 1909, 447).

Einen anderen Fettabscheider hat H. Meyer (D.R.P. 212643) konstruiert. Das zu trennende Flüssigkeitsgemisch tritt in einen Abnehmer und wird hier in seiner Bewegung so gemäßigt, daß sich eine obere Fettschicht bilden kann. Ist der Behälter bis an den Rand des Fettsammlers gefüllt, und wird neue Flüssigkeit zugeführt, so fließt das Fett über den Rand in den Sammler, während gleichzeitig die unter der Fettschicht befindliche Leimbrühe durch ein am Boden des Gefäßes angeschlossenes Standrohr in den Verdampfer abfließt. Das Standrohr ist niedriger angebracht, als der Rand des Fettsammlers, so daß nur Fett in den Sammler gelangen und nur Leim-

brühe durch das Standrohr abfließen kann. Sobald sich eine gewisse Menge Brühe angesammelt hat, kann man mit dem Eindampfen beginnen, so daß dieses und die Fettabscheidung neben einander verlaufen. Zur Erkennung des Standes der Fettschicht dient ein Schauglas. (Chemiker-Ztg., Repert. 1919, 447).

Der nämliche Erfinder hat auch einen Apparat zum Dämpfen der Tierkadaver im Eigenwasser angegeben. In dem mit einem Heizmantel versehenen Extraktor ist eine perforierte, drehbare Trommel zur Aufnahme des Gutes eingebaut. In dem Eindampfer geht gleichzeitig die Fettabscheidung vor sich, welchem Zwecke ein Aufnehmer mit einem Fettsammler dient. Die Brühe tritt durch ein Rohr in den Aufnehmer, in dem eine Abscheidung und ein Ueberfließen des Fettes über den Rand des Sammlers stattfindet. Das Fett wird abgelassen, die Brühe fließt durch ein Standrohr in den Verdampfer. Der Dämpfervorgang wird mit dem Einlassen von etwas Brühe aus dem Aufnehmer in den Extraktor eingeleitet. Die Flüssigkeit fließt nach Umstellung eines Dreiweghahnes selbsttätig nach dem Extraktor über. Nach Einlassen von Dampf in den Doppelmantel entwickelt sich aus der eingelassenen Brühe Dampf, der auf das Gut einwirkt. Sobald die Heizschlangen des Verdampfers von Flüssigkeit umgeben sind, öffnet man das betr. Ventil, um den im Extraktor gebildeten Dampf in die Schlangen eintreten zu lassen und die entfettete Brühe einzudicken. (Chemiker-Ztg., Repert. 1911, 226).

Ferner sei eine von J. A. Tummer (D.R.P. 261147) geschaffene Vorrichtung zur Verarbeitung von Kadavern geschildert. Das Gut wird je nach seiner Größe entweder durch ein Mannloch oder nach Abnahme des Deckels in einen Zylinder gefüllt, der drehbar auf einem Kugellager ruht. Nach erfolgter Beschickung läßt man Wasser einfließen, das mittels eines Oelbades erhitzt wird. Die Dämpfe treten durch einen Siebboden, einen Siebmantel und ein zentrales durchbrochenes Rohr in den Zylinder und wirken auf das Gut ein. Das Fett und das Eigenwasser fließen durch den Siebboden ab und kommen dadurch außer Berührung mit dem Gute. Ersteres wird in den Fettabscheider abgelassen, die Brühe wird mittels Pumpe in einen Behälter übergeführt, sobald der Flüssigkeitsstand in dem Zylinder ein gewisse Höhe erreicht. Nach etwa vierstündiger Dämpfung, nachdem alles Fett in den Abscheider abgelassen ist, pumpt man sämtliche Flüssigkeit heraus. Darauf setzt man die Welle eines Rührwerks in Umdrehung, so daß durch die Arme das im Zylinder befindliche entfettete und sterilisierte Gut fortgedrückt und gleichzeitig verkleinert wird. Es wird dann von den Rührarmen bis zur völligen Trocknung bewegt und hierauf durch ein Mannloch in in den Raum geschafft, in dem sich der Fettabscheider befindet (Chemiker-Ztg., Repert. 1913, 414).

Einen Kochkessel zur kontinuierlichen Bearbeitung von Kadavern haben ferner R. & J. M. Osmundsen (D.R.Pat. 260857) konstruiert (Chemiker-Ztg., Repert. 1913, 414).

Bei einer von A. Sommermeyer (D.R.P. 261146, Zusatz zu 258 689) konstruierten Vorrichtung zur Aufschliessung von Tierkadavern unter dauernder Bewegung des Gutes ist der gemeinsam mit R. A. Hartmann (D.R.P. 258689) konstruierte Apparat dahin abgeändert, daß das Gut ohne Anwendung einer Schleuse dauernd durch einen Kanal bewegt und dem Druckkessel zugeführt wird, und daß die Abdichtung durch das in dem Kanal wandernde Gut selbst geschieht. Die Zuführungsvorrichtung besteht nämlich aus einer konisch sich verjüngenden Schnecke die sich in einem trichterförmigen Organ bewegt. Das Gut wird auf seinem Wege immer mehr zusammengepreßt und bildet in Verbindung mit der Schnecke eine völlige Abdichtung, so daß der im Druckgefäße vorhandene Dampf nicht abblasen kann. Durch einen Trichter führt man das Gut zu. (Chemiker-Ztg., Repert. 1913, 414).

Ein von H. Meyer (D.R.P. 278609) konstruierter Apparat zur Verarbeitung von Tierkadavern mit ausziehbarer Trommel sei nur kurz erwähnt (Chemiker-Ztg., Repert. 1914, 539).

Auch auf einen von A. Sommermeyer (D.R.P. 289525) konstruierten Apparat zur Verarbeitung der Aufschließungsprodukte von Tierkadavern usw. unter ungetrennter Fortführung der festen und flüssigen Produkte (Fleischbrei, Leimwasser und Fett) (Chemiker-Ztg. 1916, 85) kann nur hingewiesen werden. Neuerdings hat auch dieser Erfinder einen Apparat gebaut (D.R.P. 289571), in dem die Kadaver ausschließlich im Dampfe des Eigenwassers gedämpft werden (Chemiker-Ztg., Repert. 1913, 235).

Bei einem von E. Meyn (D.R.P. 279730) konstruierten Apparate zur Verarbeitung von Tierkadavern bringt man nach Oeffnung eines Verschlusses und des Deckelverschlusses einer Siebtrommel das Gut in die Siebtrommel und entwickelt nach Schließung der Deckel im Kessel Dampf von 4 bis 5 Atm. Spannung. Der allseitig vom Dampfkessel umgebene Kessel und der Inhalt der Siebtrommel nehmen bald die Temperatur des im Dampfkessel befindlichen Wassers an. Durch die Erhitzung des in der Trommel vorhandenen Gutes wird das in diesem enthaltene Wasser verdampft, während das Fett schmilzt; die beiden Flüssigkeiten, Brühe und Fett, sammeln sich im Kessel bis zur Höhe eines in den Kessel hineinragenden Stutzen, um durch diesen in den Fettabscheider abzufließen. Andererseits gelangt der Wasserdampf aus der Siebtrommel in ein Gefäß, schlägt sich anfänglich hier nieder und trägt mithin zur Kühlung des durch eine Schlange strömenden Kesseldampfes bei, so daß der Kreislauf des Wassers im Kessel dadurch noch beschleunigt wird. Das Fett und die Leimbrühe, die in den Fettabscheider gelangen, werden in üblicher Weise (vergl. die nachstehende Schilderung des Fettabscheiders) von ein-

ander getrennt. Die Brühe kann mittels einer Pumpe in das mit der Dampfschlange ausgerüstete Gefäß gedrückt werden, so daß die Schlange völlig von Brühe umgeben ist, und letztere stark erhitzt wird. Der aus ihr entweichende Dampf tritt in hochgespanntem Zustande in den Kessel. Die eingedickte Leimbrühe wird von Zeit zu Zeit durch einen Stutzen abgelassen. Die obere Fettschicht gelangt unmittelbar in den Fettabscheider und bleibt daher verhältnismäßig hell. Ist das Gut von Fett, Leim und Wasser befreit, so schließt man Hahn und Ventil und bringt die Siebtrommel in langsame Umdrehung, so daß die noch etwas feuchte Masse durch den Siebmantel fällt. Die dabei auftretenden stinkenden Gase leitet man in einen Kondenstopf, das getrocknete Fleischmehl wird herausgeschafft. Chemiker-Ztg., Repert 1915, 22.

Der oben erwähnte von E. Meyn konstruierte Fettabscheider (D. R. P. 302 779) hat folgende Einrichtung. Innerhalb eines äußeren Gefäßes ist eine als Scheidewand ausgebildete, stark gekrümmte Platte angeordnet, die mit einem Teile des Mantels des Gefäßes den Abscheideraum für das Fett bildet; letzterer ist mit dem die Leimbrühe enthaltenden Gefäße unten durch eine abstellbare Rohrleitung verbunden. Der äußere gemeinsame Mantelteil ist mit einem Schlitze versehen zur Anbringung einer Schauvorrichtung, die zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes dient. Die fetthaltige Brühe tritt von dem hochstehenden Digestor kommend, in das Gefäß und steigt in diesem langsam empor, wobei das Fett sich als obere Schicht ansammelt. Nach und nach drängt die obere, stetig anwachsende Fettschicht die Leimbrühe durch ein mit anfänglich geschlossenem, nach Füllung geöffnetem Einstellhahn versehenes Rohr in das Gefäß. Das Fett, dessen Schichtendicke durch das Schauglas beobachtet werden kann, läßt man durch einen Hahn ab. Die Brühe wird mittels Dampf oder Preßluft herausgedrückt. (Chemiker-Ztg., Chem. Techn. Uebers. 1918, 63).

Auch H. Meyer (D.R.P. 282705) hat einen neuen Fettabscheider konstruiert, da der oben geschilderte durch D.R.-Pat. 212643 geschützte seinen Zweck vermutlich nicht befriedigend erfüllt hat. Fettsammler, Aufnahmegefäß und Verdampfer sind vereinigt, indem der erste in dem zweiten und der zweite in dem dritten angeordnet ist. Fettsammler und Aufnehmer sind offene Gefäße, und zwar ist der Sammler mit der Oeffnung nach unten so in den Aufnehmer gestellt, daß zwischen seinem Unterrand und dem Boden des Aufnehmers etwas Spielraum bleibt. Die eingeführte Brühe breitet sich aus, das Fett sammelt sich unter der Haube des Fettsammlers an, und die Brühe gelangt darunter hindurch in den Aufnehmer. Sobald dieser gefüllt ist, fließt die Brühe über seinen Rand in den Verdampfer. Das Fett wird auf diese Weise der Einwirkung der ammoniakhaltigen Gase ent-

zogen, und ferner wird durch gelegentliches Aufschäumen des Leimwassers der Trennungsvorgang zwischen Fett und Brühe nicht gestört. Bei Inbetriebsetzung läßt man die Luft aus dem Sammler entweichen. Durch den im Behälter herrschenden Flüssigkeitsdruck wird das Fett herausgedrückt. Unterhalb des Hahnes ist ein Schauglas zum Beobachten des Durchflusses angeordnet, so daß man im geeigneten Zeitpunkte den Hahn schließen kann. Gleichzeitig wird auch die Leimbrühe eingedickt. (Chemiker-Ztg. 1915, 116).

Eine der Lux-Apparatebau- und Vertriebs-Ges. durch D.R.P. 282936 geschützte Vorrichtung zur Verarbeitung von Kadavern, bei der sich in einem Dampfbehälter ein frei darin schwebender Digestor, und in diesem ein Siebkorb befindet, besteht aus einem aufrecht stehenden, mit Quersiederohren versehenen Dampfkessel, dem in diesem eingebauten Digestor und einem die Kadaverteile aufnehmenden Siebkorb. Nach erfolgtem Anheizen des Dampfkessels beschickt man den Siebkorb mit dem zu verarbeitenden Gute. Zur Einführung ganzer Kadaver wird die Kesselhaube abgenommen. Dann schließt man den Digestor dampfdicht und entlüftet ihn. Infolge der Ausdehnung, die die in den Zellen der Kadaver befindliche Luft erfährt, findet ein Platzen der Zellwände statt, wodurch die Entfettung und Entleimung gefördert wird. Nach genügender Erwärmung und Entlüftung des Digestors wird das Dampfeinlaßventil geöffnet, so daß der eindringende gespannte Dampf die Luft völlig austreibt. Nach Schließung des Lufthahnes stellt sich im Digestor und im Dampferzeuger die gleiche Dampfspannung her, nach deren Erzielung dann das Dampfeintrittsventil geschlossen wird. Fett und Leimbrühe sammeln sich bis zur Höhe eines im Entleerungsstutzen angebrachten Ablaßrohres und fließen in den Fettabscheider. Nach Beendigung des Extraktionsvorganges läßt man die auf dem Boden des Digestors zurückgebliebene Brühe ab. Hierauf setzt man dann ein Rührwerk in Bewegung und drückt dadurch das extrahierte Gut durch den Boden des Siebkorbes auf den heißen Boden des Digestors auf dem die Trocknung des durch die Rührarme bewegten Gutes unter Verminderung des Luftdruckes erfolgt. (Chemiker-Ztg., Repert. 1915, 125.)

Bei einer von F. Fahl (D.R.P. 303092) ersonnenen Vorrichtung zur Verwertung von Kadavern, Fischabfällen und dergl. soll das Gut zunächst so lange mit hochgespanntem Wasserdampfe behandelt werden, bis der größte Teil des Fettes ausgezogen ist und die Knochen zerfallen sind. Dann soll das Kondens- und Eigenwasser des Gutes durch Abschleudern beseitigt und die entwässerte Masse mit Benzin vollständig entfettet werden, worauf die weitere Trocknung des Gutes mit Hilfe von Benzindampf oder auf

andere Weise erfolgt (Chem.-Ztg. Chem.-Techn. Uebers. 1918, 63). Diese Verbindung von Dämpfung und Anwendung fettlösender Flüssigkeit wird sich, zumal unter den derzeitigen Verhältnissen, schwerlich mit wirtschaftlichem Erfolge durchführen lassen. Die Trocknung mit Benzindampf ist jedenfalls deshalb nicht zu empfehlen, weil das Fleischmehl ja völlig frei von Benzin sein muß.

Eine durch die D.R.P. 308152, 308153, 309722 und 322459 geschützte Reihe von Tierkörperverwertungsapparaten hat auch Heinr Goslar konstruiert. Hier sei nur der durch das letzterteilte Patent geschützte Apparat zur Gewinnung von Futtermehl, Fett und Leim kurz geschildert. Das grob zerkleinerte, durch Dämpfung erweichte Gut wird in einen druckfesten Zylinder gefüllt, in dem sich ein Einsatz mit siebartig durchlöcherter Umwandung befindet. Den Boden des Einsatzes bildet eine durch eine Riemenscheibe angetriebene Verreibevorrichtung Der Zylinder wird dann drucksicher geschlossen und sein oberer Teil mit Dampf beschickt. Das durch Einwirkung des Kondenswassers auf das Gut entstandene Gemisch von Fett und Leimbrühe fließt in ein drucksicher geschlossenes Gefäß. Sobald das Kondenswasser kein Fett mehr mit sich führt, schließt man die Leitung und beobachtet durch ein Schauglas das Ansteigen des Kondenswassers im Zylinder. Wenn letzteres das Niveau der Verreibevorrichtung erreicht hat, setzt man diese so lange in langsame Bewegung, bis das Gut eine schlammartige Beschaffenheit angenommen hat; dann wird die Verreibevorrichtung außer Tätigkeit gesetzt, und die Dampfzufuhr gesperrt. Nach einer gewissen Absitzdauer läßt man die über dem Schlamm stehende, noch etwas Leim und Fett enthaltende Flüssigkeit nach Oeffnen eines Schwenkhahnes in das erwähnte drucksicher geschlossene Gefäß fließen. Zwischen dem Boden des Einsatzes und des Zylinders ist ein Rührwerk angeordnet, das die Flüssigkeit in den zwischen Dämpfer- und Einsatzwandung befindlichen Raum treibt. Dieser ist oben durch die gegen die Dämpferwandung anstoßende Umbördelung des Einsatzrandes abgeschlossen. Von da strömt die Flüssigkeit durch die durchlöcherte Wandung in den Einsatz, wühlt die in ihm befindlichen Knochenstücke auf und treibt sie in die Verreibevorrichtung. (Chemiker-Ztg., Repert. 1920, 326). Der Zweck dieser Apparatur scheint so eine Art von Mittelding zu sein zwischen Kadaververwertung und Knochengutaufschließung. Die Vordämpfung des Gutes zu dessen Erweichung kompliziert und verteuert das Verfahren unnötig.

Einen Tierkörperverwertungsapparat mit stehendem Extraktor und darunter befindlichem Trockner hat auch die Firma Walter & Co. A.G. (D.R.P. 305276) konstruiert. In einen Kochkessel mit Siebrost, in dem Dampf eintreten kann, sind

mehrere, mit kantigen Schlägern besetzte Wellen angeordnet, die von außen in langsame Umdrehung versetzt werden und mit ihren Schlägern das Tierkörpergut zerteilen, heben, lüften und zusammendrücken. Der durch einen Tragrahmen verstärkte Siebrost kann um seine Achse gedreht werden, so daß der Inhalt des Kessels dann in einen konischen Raum fällt. Ein Stutzen dient zur Einführung von Dampf unter den Siebrost, um dessen Spalten frei zu halten, damit das infolge der Dämpfung sich abscheidende Gemisch von Fett und Leimbrühe ablaufen und dem Sammelbehälter und Fettabscheider zugeführt werden kann. Ein Schieber ermöglicht, das gedämpfte Gut in den Trockner überzuführen. Der Trockner besteht aus einem liegenden mit Dampfmantel umgebenen Kessel. Auf einer Welle, die abwechselnd nach rechts und nach links gedreht wird, sitzen mehrere Arme mit vor- und rückwärts wirkenden Schaufeln, mittels deren das Gut durchgeschaufelt, über die Länge des Kessels verteilt und von einem Ende zum andern geschoben wird, so daß die Trocknung schnell von statten geht. Die Brüden werden mittels eines Exhaustors abgesogen. Durch Stutzen kann zur Beschleunigung des Trocknungsvorganges ein Luftstrom zugeführt werden (Chemiker-Ztg., Repert. 1919, 44).

Endlich sei noch auf einen von W. Steinmann (Schweiz. P. 82252) konstruierten Apparat zur Kadaverdämpfung kurz hingewiesen (Chemiker-Ztg. 1919, 461). In wie weit sich die eine oder andere der im Vorstehenden geschilderten Vorrichtungen im praktischen Betriebe bewährt haben, darüber läßt sich Sicheres nur schwierig in Erfahrung bringen. Im allgemeinen kann man sagen, daß alle diese Konstruktionen mit Mängeln behaftet sind, und das ist auch die Ursache der regen Erfindertätigkeit auf diesem Gebiete, die aber bislang nur bescheidene Früchte gezeitigt hat. Immerhin kann die im Vorstehenden gebotene Schilderung der verschiedenen Apparatur Anregung zu neuen schöpferischen Gedanken geben.

Anschließend sei noch ein Verfahren der Leimgewinnung von Fr. Schmidt (D.R.P. 321382, Norweg. P. 31446) erwähnt, der Hornstoff ohne Wasserzusatz im Autoklaven längere Zeit auf 200° C erhitzt; der erhaltene Leim soll ohne weitere Reinigung nach Lösen im heißem Wasser zu Anstrichzwecken gebraucht werden (Chemiker-Ztg., Repert. 1920, 326).

An dieser Stelle mag auch ein an G. Napp erteiltes D.R.P. 226631 erwähnt werden, der ein Verfahren zur Gewinnung von reinem fettsauren Kalk oder Baryt aus dem bei der Leimerzeugung in den Siedekesseln zurückbleibenden Stoffgemische das neben Hörnern, Knochen, Knorpeln, Haut, Fleisch und mineralischen Anteilen noch fettsauren Kalk und etwas Fett enthält, ausgearbeitet hat. Chem.-Ztg., Repert 1910, 566.

D. Die Gewinnung der Hausenblase.

Die Hausenblase (Jchthyocolla) nimmt gewissermassen eine Mittelstellung zwischen der Gelatine, bezw dem Leim und deren (dessen) Ersatzstoffen ein. Da dieses Klär- und Klebmittel aber letzteren doch ferner steht, als ersteren, sollen Gewinnung und Eigenschaften dieses eigenartigen Erzeugnisses hier kurz geschildert werden.

Die echte Hausenblase ist die kunstgerecht zubereitete innere Haut der Schwimmblase mehrerer Störarten, deren Fang besonders in Rußland am Schwarzen und Kaspischen Meere, Don, Ural, dem Dniepr, der Wolga und einigen sibirischen Flüssen betrieben wird. Die beste Hausenblase liefert der Osseter (Acipenser Guldenstaedtii), gute Sorten der Stör (Acipenser Sturio), der Hausen (Acipenser Huso), der Sterlet (Acipenser Ruthenus), weniger gute die Schwimmblase und das Gedärm verschiedener anderer Fischarten.

Die frischen Blasen schneidet man der Länge nach auf, weicht sie in heißem Wasser ein, befreit sie durch Reiben von der äußeren Muskelhaut, wäscht sie dann sorgfältig aus und nagelt sie derart auf Bretter, daß das innere silberglänzende Häutchen nach außen gerichtet ist. Man läßt sie so an der Sonne völlig austrocknen, trennt durch Reiben und Klopfen das Silberhäutchen ab und bringt sie nach erfolgter Anfeuchtung durch Uebereinanderlegen, Walzen, Pressen, Rollen, Zerschneiden in Bänder und Fäden in den verschiedensten Formen auf den Markt, und zwar unterscheidet man je nach der Form Ringel-, Klammern-, Bücher-, Blätter-, Zungen-, Band- und Fadenhausenblase.

Ferner unterscheidet man folgende Handelssorten: 1) die als beste geltende russische Hausenblase, deren Unterarten als astrachanische, uralische, sibirische und Samovy-Hausenblase auf den Markt kommen. Die letztere Sorte soll vom gemeinen Wels (Silurus Glanis) gewonnen werden.

2) Die nordamerikanische Hausenblase, deren bessere Sorte aus den Schwimmblasen des gemeinen Seehechtes (Gadus merlucius) gewonnen wird, während eine weniger gute der Kabeljau (Gadus Morrhua) liefert.

3) Die ostindische Hausenblase, aus der Schwimmblase des Fingerfisches (Polynemus plebejus) gewonnen, die in Blattform oder als Beutel auf den Markt kommt und wegen ihrer mangelhaften Zubereitung, ihrer gelben Farbe und ihres Fischgestankes als geringwertig gilt. Eine auf den Philippinen gewonnene Manila-Hausenblase ist wesentlich höherwertig.

4) Die Hudsonbay-Hausenblase, lange schmale Zungen oder bis 36 cm lange, 75 g schwere Beutel; sie läßt

sich bis auf die innere, leicht entfernbare Haut fast ohne Rückstand auflösen, ist lichtgelb, fast durchsichtig, geruch- und geschmacklos, also ziemlich hochwertig.

5) Die brasilianische Hausenblase, aus der Schwimmblase des Gelbfisches (Silurus Parkerii) gewonnen, kommt in Pfeifen-, Klumpen- und Honigscheibenform in den Handel, auch unter dem Namen Cayenne-Hausenblase; sie gilt wegen ihrer dunkeln Farbe und des hohen Gehaltes an unlöslichen Anteilen als minderwertig.

6) Die deutsche Hausenblase, die getrocknete Schleimhaut der Schwimmblase des Störs; sie hinterläßt beim Auflösen in siedendem Wasser 16 % unlösliche Anteile.

Außerdem finden sich noch Präparate im Handel, die als Ersatzstoffe für Hausenblase anzusehen sind, wie z. B. die Para-Hausenblase, die aus dem getrockneten Eierstocke des Silurus Parkerii besteht, ferner die aus dem Gedärm der Fische bereiteten Fabrikate; indessen ist die Grenze zwischen echter Hausenblase und Ersatzstoff bei der Mannigfaltigkeit der Handelssorten schwer zu ziehen. Ein zweifelloser Ersatzstoff ist das als französische Hausenblase (ichthyocolle française) bezeichnete, aus Blutfibrin gewonnene Fabrikat, das sich vorzüglich als Klärmittel eignen soll.

Die aus eigenartig verändertem Kollagen bestehende Hausenblase bildet eine sehr zähe, durchscheinende, biegsame Masse, die sich in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol zu einer beim Erkalten gallertartig erstarrenden Flüssigkeit auflöst. Die höherwertigen Sorten sollen eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, bezw. Gallerte liefern und höchstens 2 bis 3 % unlösliche Anteile enthalten. Der Gehalt an Mineralstoffen (Asche) soll höchstens 0.5 % betragen.

E. Die Reinigung der Abwässer.

Die in Anwendung stehenden zahlreichen Verfahren zur Reinigung derartiger Abwässer lassen sich folgendermaßen unterscheiden:

1) mechanische, 2) chemische, 3) biologische, a) in Faulkammern, b) auf Kontaktbeeten, c) mittels Tropfkörper, und 4) elektrische Reinigung, a) durch Elektrolyse, b) mittels ultravioletter Strahlen.

Diese Reinigungsarten können in verschiedener Weise kombiniert werden, und zwar pflegt man folgende Kombinationen zu unterscheiden: 1) Geschlossene Faulkammern und Kontaktfilter, 2) Offne Faulkammern und Kontaktfilter, 3) Chemische Reini-

gung, Hilfsbecken und Kontaktfilter, 4) Hilfsbecken und Kontaktfilter, 5) Kontaktfilter allein, 6) Geschlossene Faulkammern und ununterbrochene Filtration, 7) Offene Faulkammern und ununterbrochene Filtration, 8) Chemische Reinigung, Hilfsbecken und ununterbrochene Filtration, 9) Hilfsbecken und ununterbrochene Filtration, 10) Ununterbrochene Filtration allein.

Hinsichtlich des biologischen Verfahrens ist zu bemerken, daß der kontinuierliche Betrieb den Vorzug vor dem periodischen Kontaktverfahren verdient. Bei letzterem werden die Kontaktkörper verschlammt, während beim kontinuierlichen Betriebe die Oxydationskörper sich einarbeiten müssen und immer besser funktionieren. Das Oxydationsvermögen der Füllkörper vermindert sich in einem Jahre um 10, in zwei um 20, in drei um 40 und in vier Jahren um 60 %, es muß daher alle vier Jahre eine Reinigung dieser Körper vorgenommen werden. Ferner sind die Kosten der Filtrationsanlage beim periodischen Betriebe viel höher als beim kontinuierlichen. Endlich ist die Abwassermenge, die in der Zeiteinheit gereinigt werden kann, beim kontinuierlichen Betriebe um das zwei- bis dreifache größer, als beim periodischen, also eine Reihe von Vorzügen der kontinuierlichen Betriebsweise, die ihr eine große Ueberlegenheit über die periodische sichert.

Bei der Vorreinigung hat man zu unterscheiden zwischen 1) der mechanischen Vorreinigung in Kühlbekken, 2) dem Faulkammersysteme und 3) der chemischen Vorreinigung. Die Anhänger des Faulkammersystemes führen folgende Vorzüge dieses Verfahrens ins Treffen: 1) die ununterbrochene Ableitung des gereinigten Wassers, die erst nach langer Zeit erfolgende Ansammlung fester Stoffe, 2) die sofortige Fortleitung der Abwässer vom Entstehungsorte, 3) die Wegschaffung der an der Oberfläche schwimmenden, dem Abwasser ein ekelhaftes Aussehen erteilenden Stoffe, das Absitzen der suspendierten Stoffe. Die Gegner heben folgende Nachteile hervor: 1) das Verbleiben sämtlicher Infektionskeime im fortgeleiteten Abwasser, 2) die Vermehrung der Saprophyten ins Unermeßliche, 3) die Anreicherung des gereinigten Abwassers an organischen suspendierten Stoffen und deren Lösung, 4) das Zerfressen der Faulkammerwandung und infolge dessen die Infizierung des Grundwassers, 5) die erforderliche kostspielige große Dimensionierung der Faulkammern.

Unter Berücksichtigung und Bewertung der im Vorstehenden angeführten Momente hat A. Batêk, ein auf diesem Gebiete erfahrener Fachmann folgendes Verfahren in

Vorschlag und zur Ausführung gebracht. Zur chemischen Vorreinigung von 100 cbm Abwasser benötigt man etwa 13.3 kg Tonerdesulfat und 1.5 kg Kalk. Durch Vorversuche ist natürlich im gegebenen Falle zu ermitteln, ob diese Menge an Chemikalien genügt, oder ob sie verringert werden kann. Die Vorreinigungsanlage besteht aus vier Becken, deren jedes 55 cbm Abwasser faßt. Ihre Füllung nimmt 10 bis 11 Stunden in Anspruch. Hinter den Becken befinden sich Behälter aus Eisenbeton, aus denen die Chemikalienlösungen zufließen. Nach gründlicher Durchmischung mittels eines Dampfrührers läßt man den Niederschlag etwa 2 Stunden absitzen; die klare Flüssigkeit hebt man dann mittels eines Schwimmers ab, der Schlamm wird unten abgelassen und dem Komposthaufen zugeführt. Das Abwasser pumpt man hierauf in die zur biologischen Reinigung dienende Anlage, deren Grundfläche 14 × 23 Quadratmeter beträgt und die 50 cm hoch ummauert ist. Die Höhe des Oxydationskörpers beträgt etwa 3 m. Im Grunde befinden sich Kanäle, die mit Betonplatten zugedeckt sind, und der ganze Oxydationskörper ist von Luftkanälen durchzogen, die in den Seitenwänden endigen. Die große Dimensionierung der Oxydationskörper bietet den Vorteil, daß die durch den bakteriellen Vorgang erzeugte Wärme genügt, um das Wasser auch bei heftiger Kälte vor dem Gefrieren zu schützen. Die Anlage der biologischen Reinigung ist in zwei von einander unabhängige Teile zerlegt, so daß man bei Außerbetriebsetzung der einen Hälfte die andere weiter arbeiten lassen kann.

Ein Vergleich der mittels des geschilderten Verfahrens erzielten Ergebnisse mit denen des für Leimsiedereien empfohlenen Nahnsen-Müller'schen bietet folgendes Zahlenbild:

1) Gehalt an organischen Stoffen: a) bei dem Batêk'schen Verfahren vor der Reinigung 4993 mg, nach der Reinigung 763.5 mg = 15 %; b) bei dem Nahnsen-Müller'schen Verfahren vor der Reinigung 2609.3 mg, nach der Reinigung 2036.6 mg = 78 %.

2) Gehalt an Ammoniakstoff: a) bei dem Batêkschen Verfahren vor der Reinigung 140.6 mg, nach der Reinigung 80.5 mg = 57 %; b) bei dem Nahnsen-Müller'schen Verfahren vor der Reinigung 73.1 mg, nach der Reinigung 58 mg = 79 %.

3) Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff: a) bei dem Batêk'schen Verfahren vor der Reinigung 855 mg, nach der Reinigung 170 mg = 20 %; bei dem Nahnsen-Müller'schen Verfahren vor der Reinigung 281 mg, nach der Reinigung 232 mg = 82 mg.

Dazu ist noch zu bemerken, daß bei der Reinigung nach

dem B a t ê k 'schen Verfahren der Gehalt des gereinigten Abwassers an Ammoniakstickstoff wesentlich verringert sein würde, wenn nicht aus Sparsamkeitsrücksicht unterlassen wäre, bei der Vorreinigung die erforderliche Menge Tonerdesulfat zuzusetzen.

Jedenfalls lassen die obigen Ergebnisse erkennen, daß das nach dem B a t ê k 'schen Verfahren gereinigte Abwasser unbedenklich auch einem wenig leistungsfähigen Vorfluter zugeführt werden darf (vergl. Chemiker-Ztg. 1916, 313).

F. Kurze Schilderung einer Leimfabrik.

Der nachstehenden Schilderung liegt die Annahme einer Tageserzeugung an Leim von 1000 kg zu Grunde, entsprechend einem Verbrauch von ca 6500 kg Knochen. Das ist die Leistungsfähigkeit einer Fabrik kleineren Umfanges. Es empfiehlt sich, bei Auswahl des Fabrikareals auf die Möglichkeit des Anschlusses an das Eisenbahnnetz und das Vorhandensein eines nicht zu unbedeutenden Wasserlaufes Bedacht zu nehmen. Die wichtigste Bedingung ist natürlich der möglichst wohlfeile Bezug des Rohstoffes. Die Belästigung der Nachbarschaft durch Luftverpestung spielt bei den modern eingerichteten Leimfabriken keine Rolle mehr, sofern die Betriebsführung den in dieser Hinsicht zu stellenden Ansprüchen genügt.

Ferner seien noch einige Angaben über die Grössenverhältnisse der zahlreichen Apparaturen und gewisse Besonderheiten der Betriebsführung hinzugefügt.

Was die A b t r e n n u n g d e r F r e m d s t o f f e aus dem Knochengute betrifft, so empfiehlt es sich, die Ausleserinnen die Fremdstoffe gleich sortieren zu lassen, indem sie diese durch verschiedene im Boden angebrachte Schachtöffnungen in die in einem tiefer gelegenen Raume befindlichen Behälter werfen; ferner empfiehlt es sich, den Ausleserinnen zur Erhöhung ihrer Arbeitsleistung und von ihnen aufzuwendenden Sorgfalt eine Prämie für je 100 kg abgetrennter Fremdstoffe auszusetzen. Wenn die Länge des T r a n s p o r t b a n d e s 5 m, seine Breite 75 cm, seine minutliche Fortbewegung 25 cm beträgt und man an jeder Seite drei Ausleserinnen postiert, so kann ohne besondere Mühe eine genügende Abtrennung der Fremdstoffe durchgeführt werden. Die durchschnittliche tägliche Menge an abgetrennten Fremdstoffen beträgt 250 bis 300 kg. Die Bewegung des Bandes, das vorzüglich und zwar von oben beleuchtet sein muß, beansprucht 2 HP. Der Magnet ist von Zeit zu Zeit von den anhängenden Eisenteilen zu befreien.

Die stündliche Leistung des Knochenbrechers beträgt 1800 bis 2000 kg, er braucht daher innerhalb 24 Stunden höchstens 4 Stunden zu arbeiten, so daß man das zu seiner Wartung erforderliche Personal in der Hauptsache anderweitig beschäftigen kann. Der Knochenbrecher beansprucht 10 HP.

Für die Größenverhältnisse der Entfettungsanlage, deren Entfernung von den übrigen Fabrikräumen ca. 20 m betragen soll, ist folgende Erwägung maßgebend. Da bei einer durchschnittlichen Leistungsfähigkeit der Anlage von 6500 kg Rohstoff manchmal eine wesentlich größere Tagesmenge zu verarbeiten oder doch zu entfetten ist, so gibt man dem Extraktor ein Fassungsvermögen von 8 bis 8.5 cbm; es können dann in 24 Stunden $2 \times 4500 = 9000$ kg Knochen entfettet werden. Der zur Raffination des Fettes mittels Schwefelsäure dienende verbleite Behälter soll 3 cbm Fassungsvermögen besitzen. Die zur Entfettungsarbeit benötigte Dampfmenge beläuft sich auf etwa das 1½fache vom Gewicht der entfetteten Knochen, also auf ca. 10000 kg in 24 Stunden. Der Elevator beansprucht 2 HP. Man benutzt hier statt der wegen ihrer Funkenbildung nicht anwendbaren Dynamomaschine zweckmäßigerweise eine kleine Dampfturbine. Mittels des Elevators werden die entfetteten Knochen einem horizontalen Transporteur überantwortet, der sie einem 800 cbm großen, in mehrere Abteilungen zerlegten Lagerraume zuführt. Auf diesem werden die Knochen bis zu einer Höhe von 6 bis 7 m gelagert, um dann nach Bedarf mittels Kippwagen oder Karren dem Elevator und von diesem der Trockenreinigungs- oder Poliertrommel zugeführt zu werden. Die ca. 6 m lange Trommel nimmt stündlich 800 bis 1000 kg Knochen auf und beansprucht zu ihrer Betätigung einschließlich des Elevators 5 bis 6 HP.

Von den 6500 kg Rohknochengut, das täglich verarbeitet werden soll, kommen etwa 4500 bis 5000 kg zur Aufschließung in der Autoklavenbatterie, da der Abgang 21 bis 31 % beträgt, nämlich 5 bis 10 % Wasser, 8 bis 9 % Fett und 8 bis 12 % Putzmehl. Die Trommel wirft das gereinigte Knochenschrot in Holzkästen, die in selbsttätig fortbewegten Wagen hängen. Die Kästen haben das gleiche Fassungsvermögen wie die Autoklaven, nämlich 2.5 cbm, die Füllung beträgt 1250 kg Knochenschrot. Die gefüllten Kästen passieren zunächst eine Wage, damit man die Möglichkeit einer genaueren Berechnung des sog. „Rendements" erhält, und entleeren dann ihren Inhalt in die Waschtrommel, deren Fassungsvermögen 5.5 bis 6 cbm beträgt. Nach beendeter Waschung, sobald also das Waschwasser klar abläuft, entleert man die Trommel durch deren halbe Drehung ihres Inhalts in die gleichen Holzkästen und setzt dann die ge-

füllten Kästen während 48 Stunden der Einwirkung einer Schwefligsäurelösung von ca. 1° Bé Gehalt aus. Hierauf werden die Kästen in eine zweite Waschtrommel entleert, in der das gebleichte Knochenschrot bis zum Verschwinden der sauern Reaktion abermals gewaschen wird. Der Kraftbedarf der beiden Waschtrommeln und der Transportvorrichtungen beträgt ungefähr 8 HP., indessen kommt dieser Kraftbedarf nur in kurzen und weit auseinanderliegenden Zeiträumen zur Tracht.

Die Entleerung des Inhaltes der mit einem aufklappbaren Boden ausgerüsteten Kästen in die Autoklaven erfolgt ebenfalls selbsttätig. Die 1250 kg Knochenschrot aufnehmenden Autoklaven (Dämpfzylinder) haben ein Fassungsvermögen von 3 cbm, eine Höhe von 2.6 m und einen inneren Durchmesser von 1.2 m; dazu kommt dann noch der konisch gestaltete Boden. Der nicht genau zu berechnende Dampfbedarf der Autoklaven ist auf etwa 8000 kg in 24 Stunden zu veranschlagen.

Man erhält täglich etwa 6500 l der Konzentrationsapparatur zuzuführender Leimbrühe, die in 4 m über dem Boden befindliche Bassins gepumpt wird, um sie unter Eigendruck die Filtriervorrichtung passieren zu lassen. Die filtrierte Brühe läuft dann in tiefer gelegene größere Bassins von 3 bis 5 cbm Fassungsvermögen, in denen noch eine Nachklärung durch Absitzen erfolgt, deren Aufnahmefähigkeit aber auch gestattet, bei etwaigen Betriebsstörungen eine größere Menge der Brühe anzusammeln. Die konzentrierte Brühe, die 42 bis 50 % Leim enthält und innerhalb 24 Stunden in einer Menge von 2000 bis 2500 l erhalten wird, fließt in die Erstarrungskästen, deren 250 von je 20 l Fassungsvermögen vorhanden sind, so daß man die Produktion von zwei Tagen in ihnen unterbringen kann. Wenn man die Brühe gleich zu Tafeln ausgießt — man bedarf dazu einer Fläche von 40 qm — und für wirksame Wasserkühlung sorgt, so kann man in der kalten Jahreszeit innerhalb 12 Stunden fünf bis sechsmal gießen, in der warmen entsprechend weniger

Betreffs der Schneideapparate und der Anlage der Trokkentunnel sei auf das früher (S. 94) Gesagte verwiesen. Man gibt den Hordenwagen zweckmäßig eine Länge von 2 m, dem Tunnel eine solche von 18 bis 20 m, so daß nach Einführung von 8 Wagen an beiden Enden noch ein freier Raum von 1 bis 2 m bleibt. 4 Tunnel, bezw. 2 Zwillings- oder Doppeltunnel genügen zur täglichen Trocknung einer 800 kg Handelsware liefernden Gallertmasse, wenn täglich zwei Wagen jeden der vier Tunnel verlassen. Man kann natürlich auch mit zwei Tunnel von der doppelten Breite und doppelt so breiten Hordenwagen arbeiten, doch ist dann die Regelung der Temperatur, insbesondere die Er-

füllung der Forderung, daß der trocknende Luftstrom auf alle Gallerttafeln gleichmäßig einwirke, ungleich schwieriger. Die Ventilationsvorrichtung hat einen Kraftbedarf von 9 bis 10 HP.

Der Gesamtbedarf an Kraft ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Es werden beansprucht für das Sichten und Brechen

der Knochen	12 HP.
für den Horizontaltransporteur	2 „
für den Elevator und die Putztrommel	5 „
für die Wascharbeit	7 „
für das Pumpen der Brühe	1 „
für die Schneide- und Stempelmaschine usw.	3 „
für die Ventilation der Tunnel	9 „
für die Trocknung der entfetteten Knochen	7 „
für die Speisepumpe	5 „
für den Windsichter und andere Maschinen	8 „
für die Reparaturwerkstätte	3 „
	62 HP.

Bei einer Ausnutzung von 80% entspricht das einer Dampfmaschine 0,3 = 77,5 HP. Uebrigens ist dabei zu berücksichtigen, daß, abgesehen von der Ventilations- und Trocknungsapparatur, im Betriebe der sonstigen maschinellen Vorrichtungen längere Ruhepausen mit den Arbeitsperioden abwechseln. Im allgemeinen wird man daher den Kraftbedarf zu 50 HP annehmen können; es empfiehlt sich aber, zur Vermeidung tiefgreifender Betriebsstörungen zwei Maschinen aufzustellen, deren jede 50 HP liefert.

Was schließlich den täglichen Dampfverbrauch betrifft, so hat man zu rechnen:

für zwei Maschinen von 50 HP	12000 kg
für die Entfettungsanlage	10000 „
für die Autoklaven	8000 „
für die Konzentrationsapparate	2000 „
	32000 kg

Man wird demnach gut tun, zwei Dampfkessel aufzustellen, die bei gewöhnlichem Betriebe 50000 kg, bei forciertem Betriebe 60 bis 65000 kg Dampf täglich zu liefern vermögen. Selbstverständlich sollen die vorstehenden Zahlenangaben nur allgemeine Anhaltspunkte liefern, denn die örtlichen Verhältnisse und die verschiedenartige Gestaltung des Betriebes können hier weitgehende Abweichungen bedingen.

IV. Die Verwendung des Leimes und der Gelatine.

Die Verwendung des Leimes und der Gelatine ist eine so mannigfaltige, das schlechterdings nicht alle Seitenwege dieses vielverschlungenen Gebietes begangen werden können. Während der Gebrauchswert der Gelatine in erster Linie von ihrer Gelatinierfähigkeit, d. h. von der Beschaffenheit der Gallerte, die sie unter gegebenen Bedingungen mit Wasser bildet, abhängt, spielt bei der Verwendung des Leimes die Klebkraft die Hauptrolle, obschon auch bei ihm für manche Verwendungszwecke die Gelatinierfähigkeit das ausschlaggebende Moment bildet. Im Nachstehenden sollen die wichtigeren Verwendungsarten eine mehr oder minder eingehende Besprechung erfahren.

A. Die Verwendung des Leimes.

Ein Hauptgebiet der Leimverwendung ist die Tischlerei, wie überhaupt die Holzverleimung. Wenn sich auch mittels guten Leimes bei sachgemäßer Ausführung der Verleimung eine recht feste Verbindung der zusammengefügten Flächen erzielen läßt, so hat man sich in Anbetracht der ungleichen Beschaffenheit der zahlreichen Leimsorten und der Unsicherheit, die der Verleimung selbst anhaftet, doch nicht entschließen können, den Leim zu den sog. Konstruktionsmaterialien zu rechnen, d. h. bei Festigkeitsberechnungen die Verleimung zu berücksichtigen.

Es ist bereits oben (S. 17) darauf hingewiesen, daß die beiden wichtigsten Eigenschaften des Leimes, die Klebkraft und die Gelatinierfähigkeit, in ihren Beziehungen zu dessen chemischen Zusammensetzung ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen. Während die Fähigkeit zu gelatinieren, also die sog. Gallertfestigkeit um so größer ist, je geringer der Gehalt des Leimes an Gelatose (Glutose) ist, wächst seine Klebkraft mit dem Gehalte an Gelatose, allerdings nur bis zu einer bestimmten, nicht näher

ermittelten Grenze. Diese Grenze ist deshalb so schwer festzulegen, weil es weder ein Verfahren gibt, den Gehalt einer Leimlösung an Gelatose einwandfrei zu bestimmen, noch ein solches zur zuverlässigen Ermittlung der Klebkraft, ganz abgesehen davon, daß eine klare, eindeutige Definition des Begriffes „Gelatose“ noch aussteht.

Im Hinblick auf die Annahme, daß der Gehalt einer Leimlösung an Gelatose um so größer wird, je länger sie der Siedehitze ausgesetzt wird, gewinnt die Art und Weise, wie die Tischler ihre Leimlösung bereiten, für die Beurteilung der in Rede stehenden Frage erhöhtes Interesse. Sie lassen den Leim 24 Stunden quellen und kochen die erhaltene Gallerte nach Wasserzusatz unter beständigem Umrühren über offenem Feuer oder — in Großbetrieben — mittels Dampfheizung so lange, bis eine dem Kesselinhalte entnommene Probe die gewünschte Viskosität zeigt. Diese Viskositätsbestimmung kommt in recht primitiver, aber im vorliegenden Falle wohl hinreichend zuverlässiger Weise zur Ausführung; man bringt nämlich eine kleine Probe der Leimlösung zwischen die Ballen des Daumen und Zeigfingers und prüft durch stets in möglichst gleicher Manier vorgenommenes Verreiben den Widerstand, den die Leimlösung dem pressenden Drucke der Finger entgegensetzt. Macht sich dieser Widerstand schon nach zweimaligem Hin- und Herreiben nicht mehr bemerklich, so ist die Lösung noch zu dünn. Je nach der Verleimungsart (Fugenleimung und Flächenleimung) soll man das Aufhören jenes Widerstandes entweder nach dreimaligem oder erst nach fünfmaligem Hin- und Herreiben verspüren. Hierauf gießt man die fertig gekochte Leimlösung in den in einem Wasserbade befindlichen Leimtopf, in dem die Leimflüssigkeit nach Bedarf längere oder kürzere Zeit warm gehalten wird. Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann man annehmen, daß die in der geschilderten Weise behandelte Leimlösung der Tischlerwerkstätte verhältnismäßig reich an Gelatose ist, und die allgemeine Erfahrung, daß eine solche Lösung ihre Klebkraft trotz oftmaliger Wiederholung der Erwärmung beibehält, führt zu dem Schlusse, daß die Grenze, jenseits deren eine Zunahme des Gehaltes der Glutinlösung an Gelatose die Klebkraft verringert, recht weit hinausgerückt werden muß, bei welcher Schlußfolgerung allerdings der Einwand nicht unberücksichtigt bleiben darf, daß, wie bereits bemerkt wurde, die Bestimmung des Gehaltes einer Leimlösung an Gelatose wenig zuverlässig ist. Im Gegensatze zur Siedehitze unter gewöhnlichem Luftdruck wirkt Erhitzen bei gleichzeitiger Erhöhung des Drukkes, und zwar schon bei 1 bis 2 Atm. Ueberdruck stark hydrolysierend, so daß eine viskose Leimlösung von guter

Klebkraft rasch in eine Flüssigkeit umgewandelt wird, die etwa die Viskosität des Wassers besitzt und deren Klebkraft und Gelatinierfähigkeit nahezu gleich Null ist.

Die Frage, ob zu Klebzwecken der Lederleim dem Knochenleime unter allen Umständen vorzuziehen sei, kann nicht so ohne weiteres bejaht werden. Es gibt Knochenleimsorten von vorzüglichem Klebvermögen und Lederleimsorten, die in dieser Hinsicht als minderwertig zu bezeichnen sind, doch läßt sich nicht leugnen, daß das zur Herstellung des Lederleimes dienende Verfahren größere Gewähr für die Güte des Fabrikates bietet, als das zur Erzeugung des Knochenleimes übliche. Was ferner die Frage betrifft, ob das Kollagen der Haut und dessen Umwandlungsprodukt, das Glutin, von dem der Knochen verschieden sei, und ob etwa diese Verschiedenheit die allgemein als feststehend betrachtete Ueberlegenheit des Lederleimes bedinge, so läßt sich hierüber mangels einwandfreier experimenteller Unterlagen nichts aussagen.

Von der Klebekraft des Leimes macht man, wie sattsam bekannt, nicht nur in der Tischlerei, sondern auch in vielen anderen Industriezweigen, und zwar nicht nur in den Holz oder Papierfabrikate verarbeitenden Industrien, sowie auch für häusliche Zwecke ausgedehnten Gebrauch. Es ist daher zwecklos, alle diese Verwendungsmöglichkeiten hier zu besprechen, denn man würde dann immer wieder auf das bereits Gesagte hinweisen müssen. So mag es genügen, einige Fälle, die zu besonderen Bemerkungen Anlaß geben, herauszugreifen. Zunächst aber seien noch einige bei der Verleimung in Betracht zu ziehende Gesichtspunkte kurz erörtert.

Beim Zusammenkleben zweier Flächen kommt es vor allem darauf an, daß die Flächen glatt und rein, d. h. frei von Fremdstoffen sind, zumal von solchen, die die Klebkraft des Leimes verringern. Auch die Leimlösung darf keine feste, beim Zusammenpressen der Flächen Widerstand bietende Anteile enthalten. Hinsichtlich des Zusammenpressens gilt bis zu einer gewissen Grenze die Beziehung: je stärker die Pressung, um so widerstandsfähiger die Leimfuge. Beim Zusammenleimen von Holzflächen empfiehlt es sich, auch diese zuvor zu erwärmen. Wenn alle Vorbedingungen zur Erzielung einer guten Verleimung erfüllt wurden, so zeigt die Leimfuge eine beträchtliche Festigkeit.

Zahlreiche Erfinder haben der Aufgabe, eine wasserfeste Verleimung zu erzielen, ihre Aufmerksamkeit gewidmet, obschon sich eine solche mittels des Kaseïn-Kalkleimes in einem, allen berechtigten Anforderungen genügenden Grade herstellen läßt. F. H. Platt (D.R.P. 294688) bestreicht oder imprägniert die zu verleimenden Flächen

mit Lösungen, die auf den Leim gerbend oder fällend wirken (Chem. Zentralbl. 1916 II, 862). Dazu sei bemerkt, daß derartige Agentien, die, wie Formaldehyd und Chromsalze bei Einwirkung des Lichtes, den Leim in den unlöslichen Zustand überführen, ein Vorgang, der auf der Bildung großer Molekelaggregate beruht, die Klebkraft ungünstig beeinflussen, so daß man also den Vorteil der sog. Wasserfestigkeit durch den Nachteil einer Verringerung der Klebkraft erkauft.

Nach den der Firma Luftzeugbau Schütte-Lanz erteilten Patenten (D.R.P. 316364 und 328692) soll man kaltflüssigen Leim (vergl. unten) mit Teersikkativen und Härtungsmitteln, wie Formaldehyd, Alaun, Chromalaun usw. versetzen, um ihn „wasserfest" zu machen. — Den gleichen Zweck sucht H. Grünwald (D.R.P. 317963) dadurch zu erreichen, daß er dem Leime mit Formaldehyd behandeltes Albumin zusetzt. Der Formaldehyd soll dann erst bei der unter Einwirkung von Hitze und Druck erfolgenden Verleimung die „Wasserfestigkeit" des Leims herbeiführen. F. Lehmann und J. Stocker (D.R.P. 290801, Zusatz zu 278955) wollen die Klebkraft und „Wasserfestigkeit" einer Leimlösung durch einen Zusatz von Cumaronharz, dem Tanninlösung zugefügt ist, erhöhen. (Chem. Zentralblatt 1916, I., 687). — P. Schidrowitz stellt einen Klebstoff her durch Vermischen von Kautschuklatex mit Leimlösung (Engl. Pat. 166731) (Chem. Zentralbl. 1921, IV., 1144). — Die Chemische Fabrik Bannewitz Orloff Hansen erhitzt den Leim nach vorheriger Aufquellung in einer 2prozentigen Salzwasserlösung unter Rühren allmählich bis auf ca. 70°C, setzt dann 20% Porzellanerde (Kieselkreide) in Pulverform zu, kühlt das emulsionsartige Gemisch schnell ab und füllt es kurz vor der Gelatinierung in Fässer (D.R.P. 317673, Zusatz zu Pat. 316324) Chem. Techn. Uebersicht 1920 214). — Eine durch das franz. Pat. 461 287 geschützte Erfindung betrifft die Wirkung von photochemischen Entwicklern, wie Hydrochinon, Amidol usw. auf chromierten Leim, den sie auch bei Lichtabschluß härten, d. h. „wasserfest" oder wasserunlöslich machen. Verlangsamt wird diese Wirkung durch Zusatz von Sulfiten, Tannin, Resorcin usw. Die Gemische sind, frisch hergestellt, streichbar und erhärten je nach der Menge der genannten Zusatzstoffe mehr oder minder langsam. Sie eignen sich als Klebstoff, wie auch zur Herstellung von Formen (Chem. Techn. Wochenschrift 1918, 249). — Auch F.H. Stevens (Engl. Pat. 106439 1917) hat sich ein Verfahren zur „Wasserfestmachung" von Leimfugen schützen lassen. Endlich sei noch auf die hier zu erwähnenden Patente Bullock's und der Fairsimo Glue Co. (Amerik. Patent

1124286) (Chemiker-Ztg. 1915, 171), sowie Watremez's (Engl. Pat. 25714 1913) (Chemiker-Ztg. 1913, 1539) hingewiesen.

Alle diese Härtungsversuche haben, wie schon bemerkt, mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß nach den bisherigen Erfahrungen die Klebkraft des Leimes infolge seiner Ueberführung in den unlöslichen Zustand Einbuße erleidet. In wie weit durch die im Vorstehenden mitgeteilten Verfahren diese Schwierigkeit überwunden worden ist, darüber können nur eingehende Versuche Aufschluß geben.

Eine noch größere Anziehung, als das Härtungsproblem, hat die Herstellung einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Leimlösung, also, wie man meistens sagt, des „kaltflüssigen Leimes", oder noch kürzer des „Kaltleims" auf die Erfindernaturen ausgeübt. Hier handelt es sich um einen, dem der Härtung entgegengesetzten Vorgang, um eine Verkleinerung der Molekelaggregate, oder gar um eine teilweise Hydrolysierung des Leimes. Wie weit die letztere hierbei eine Rolle spielt, das ist allerdings bislang nicht klargestellt worden, aber daß sie mit in Betracht zu ziehen ist, darüber kann wohl kein Zweifel bestehen. Jedenfalls wird die „Klebkraft" des Leimes durch seine Ueberführung in den „kaltflüssigen" Zustand ebenfalls verringert, und man könnte daher zu dem Schlusse kommen, daß es gelingen müsse, die Klebkraft einer „kaltflüssigen" Leimlösung durch den eine gewisse Grenze nicht überschreitenden Zusatz eines Härtungsmittels wieder zu erhöhen. Indessen ist bei einer solchen Schlußfolgerung zu berücksichtigen, daß die bezweckte Erhöhung der Klebkraft wohl nur dann erzielt werden wird, wenn keine nennenswerte Hydrolysierung stattgefunden hat. Uebrigens berechtigen die zur Klärung der in Rede stehenden Frage angestellten Untersuchungen nicht dazu, für diese theoretischen Erörterungen allgemeine Gültigkeit zu beanspruchen; man ist daher nach wie vor im Einzelfalle auf die Durchführung empirischer Versuche angewiesen.

Als Agentien, deren Zusatz der konzentrierten Leimlösung die Eigenschaft verleiht, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu bleiben, sind seit langem folgende bekannt: Essigsäure und essigsaure Erdalkalisalze, Salpetersäure und salpetersaure Erdalkalisalze, insbesondere Kalziumnitrat, Kalk, Zuckerkalk. Von den neueren, dieses Gebiet behandelnden Patentschriften sei auch hier eine kleine Blütenlese in kurzem Auszuge gegeben.

E. Wiese (D.R.P. 297102) löst beispielsweise 600 g Leim oder Gelatine in 1 Liter 3prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung unter Zusatz von 100 ccm Essigsäure und 180 g Zinkchlorid (Chem. Techn. Uebers. 1917, 141). — Die Firma Luftfahrzeugbau Schütte-Lanz läßt Leim quellen

und erhitzt ihn dann mit verdünnter Essigsäure bis zur Dünnflüssigkeit. In die noch heiße Lösung rührt man als Ersatzstoff für Leinölfirnis Teersikkativ in einer Menge von etwa 10 % der Lösung ein und fügt nach völliger Homogenisierung 5 % Paraformaldehyd ganz allmählich hinzu (D.R.P. 316364) (Chem. Techn. Uebers. 1920, 175). Ein zweites der nämlichen Firma erteiltes Patent betrifft die Verflüssigung der Leimlösung durch Zusatz von Ameisensäure oder deren Salzen. Die so hergestellte Kaltleimlösung soll unter Erhaltung ihrer Klebkraft noch bei einer Temperatur von mehreren Graden unter 0 flüssig bleiben (D.R.P. 325246) (Chem. Techn. Uebers. 1921, 230). — J. de Vacchis (Franz. Pat. 519022) läßt eine mit Zinksulfat oder Zinkchlorid versetzte Leimlösung in dünner Schicht bei niederer Temperatur eintrocknen und stellt durch Wiederauflösen einen „Kaltleim" von vorzüglicher Klebkraft her. (Chem. Zentralbl. 1921, IV., 361). — Fr. Supf (D.R.P. 212346) verflüssigt organische Kolloide durch Einwirkung organischer Sulfosäuren und deren Derivate (poly-, amino-, oxysulfosaure Salze). Als Beispiel wird folgende Vorschrift gegeben: 450 g Leim, 210 g naftalinsulfosaures Natrium, 480 g Wasser. Die Lösung ist farb- und geruchlos, bleibt flüssig, ist neutral und klebt vorzüglich. Durch Eindampfen wird ein in kaltem Wasser leicht lösliches Produkt gewonnen (Chem. Ztg. Repert. 1909, 460). — C. E. Lelong benutzt als Mittel zur Herstellung von Kaltleim Zinksulfat oder Chlorzink (Franz. Pat. 529672) (Chem. Zentralbl. 1922, II., 530). — F. W. Channon (Engl. Pat. 122807) setzt der Leimlösung kohlensaures Ammoniak, Phosphorsäure, Alkohol, Amylazetat und Karbolsäure zu; anscheinend keine ernst zu nehmende Vorschrift. — Endlich seien noch als auf dem Gebiete der Kaltleimherstellung tätige Erfinder genannt K. Mimra (Oesterr. Pat. 74129) Chemiker-Ztg. 1917, 645), E. Herzinger, der als Quellungs- und Verflüssigungsmittel Kohlenstofftetrachlorid verwendet (D.R.P. 345601) (Chem. Zentralbl. 1922, II., 394) und D. K. Dreßler, der als Verflüssigungsmittel die Erdalkalisalze der Salizylsäure oder Thioharnstoff benutzt (Usamerik. Pat. 1394653/4) (Chem. Zentralbl. 1922, II., 330).

A. Regenaß (Schweiz. Pat. 89244) versetzt zur Herstellung eines Klebstoffes eine konzentrierte Leimlösung mit soviel Alkali, daß eine plastische Masse entsteht, und verkocht diese unter Zusatz von Asphalt und Kolophonium, oder Kolophonium, Terpentinöl und Kreide (Chem. Zentralblatt 1922, II., 394). — Als ein Bindemittel für Furniere empfiehlt P. Schrot (D.R.P. 345685) zur Verkürzung der Abbindedauer und Verhütung des Durchschlagens ein Gemisch von Leimlösung, Benzin und Oker (Chem. Zentralblatt 1922, II., 394). — Ferdinand Sichel Komm. Ges.

und E. Stern (D.R.P. 338516) setzen Formaldehyd-Kondensationsprodukte aromatischer Verbindungen mit Gelatinelösung um. (Chem. Zentralbl. 1921, IV. 715). Beispielsweise läßt man 100 g Leim quellen, gießt nach ca. 12 Stunden das überschüssige Wasser ab, verflüssigt die Leimgallerte durch Erwärmen und läßt in die Leimlösung, deren Temperatur auf 50°C gehalten werden soll, die auf 5° Bé eingestellte Lösung des Formaldehydkondensationsproduktes unter fleißigem Rühren einfließen. Die Glutinfällung erfolgt sofort, und das Ende der Reaktion ist mit großer Schärfe physikalisch und chemisch zu erkennen. Man hört mit dem Zusetzen des Fällungsmittels auf, sobald in einer Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit der 5 bis 10 fachen Menge lauwarmen Wassers eine Trübung entsteht. Das Fällungsprodukt wird abwechselnd mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschen und ev. getrocknet. Um die so erhaltene Klebmasse, die sich zum Verkleben der Nähte des Oberleders und zum Befestigen der Sohlenschoner vorzüglich eignet, gebrauchsfähig zu machen, erwärmt man sie entweder in einem Kessel bei mäßig erhöhter Temperatur, oder man trägt kleinere Mengen in ca. 50°C warmes Wasser, und bearbeitet die Masse mit einem Spatel, bis sie streichfähig geworden ist. Man kann dann das Wasser, in dem die Masse unlöslich ist, wieder abgießen. Auch nach längerer Aufbewahrung der Klebmasse läßt sie sich auf diese Weise wieder in einen gebrauchsfähigen Zustand überführen.

Die Verwendung des Leimes in der Papierindustrie zur Herstellung des gegen Einwirkung von Wasser widerstandsfähigen, beschreibbaren Papieres ist sehr alt, aber seit geraumer Zeit war das wohlfeilere Harz, bezw. die Harzseife an die Stelle des Leimes getreten, man hatte aber das Wort „Leimen“ beibehalten. Unter den durch den Weltkrieg hervorgerufenen wirtschaftlichen Verhältnissen hat man dann infolge des Mangels an Harz wieder zum Leim gegriffen, wiewohl auch dieser nur in stark beschränkter Menge zur Verfügung stand. Uebrigens läßt sich ja bei der Benutzung von Leim als Verkittungsmittel der Fasern nur eine oberflächliche Leimung erzielen, sofern es nicht gelingt, ihn innerhalb der ganzen Papiermasse als unlösliche Verbindung auszufällen. Auch mit diesem Problem haben sich die Erfinder beschäftigt, doch ist man einstweilen zur altbewährten Harzleimung zurückgekehrt, seitdem wieder Harz, wenn auch in beschränkter Menge, zur Verfügung steht.

Von neueren, dieses Gebiet betreffenden Erfindungen sei folgende angeführt. F. Haßler (D.R.P. 331350 und 331549) führt den Leim im Papierstoff mittels künstlicher Gerbstoffe, die aus Sulfosäure ungesättigter Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteeres und den aus diesen durch Er-

hitzen erhaltbaren Kondensationsprodukten bestehen, in eine unlösliche Verbindung über. Auch die aus den genannten Sulfosäuren mittels Formaldehyd oder Phenolsulfosäuren erhaltbaren Kondensationsprodukte lassen sich zur Unlöslichmachung des Leimes verwenden. Beispielsweise mischt man 100 g Naftalinsulfosäure, erhalten durch Sulfurierung von 50 g Naftalin mit 50 g Schwefelsäure bei 100° C, mit 75 g Naftalin und 20 g Wasser. In diese Mischung trägt man unter Umrühren bei ca. 100° C 40 g 40-prozentiges Formalin ein. Nach beendeter Kondensation treibt man den Ueberschuß an Naftalin mit Wasserdampf ab. Für die Leimung des Papieres im Stoffe wird das erhaltene Erzeugnis in Lösung oder in Suspension abwechselnd dem fällenden Salze (z. B. schwefelsaurer Tonerde) zugesetzt, und zwar je nach dem Leimungsgrade etwa 0,5 bis 5 % vom Gewichte des Papierstoffes. (Chem. Zentralbl. 1921, II., 819.) — Laut D.R.P. 314652 setzt man der Leimlösung (Grobleim) unter Beigabe von etwas Natron Wasserglas zu. Aus dem erhaltenen, bräunlich gefärbten Gemische setzt sich allmählich eine schwärzliche, feinverteilte Substanz ab, von der man die überstehende, klare schwachgefärbte Flüssigkeit, die dem Papierbrei im Holländer zugesetzt wird, durch Dekantation oder Filtration getrennt. — A. Römer und A. Kuttroff (Usamerik. Pat. 1375976) fällen Leim aus einer Lösung mittels einer sulfurierten, mit Formaldehyd behandelten Naftalinsulfoverbindung. (Chem. Techn. Uebers. 1921, 230). — Verfahren zur Herstellung von Chemikalien zur Ausfällung von Leim und verwandten Stoffen bringen in Vorschlag die Firmen Bad. Anilin- und Sodafabrik (Engl. Patent 116933/1917) und Deutsch Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges. (Engl. Patent 116936/1917).

Ch. P. Heidenger will das Brüchigwerden, das durch Gerben mittels Formaldehyd oder Tannin unlöslich gewordene Gelatin- und Leimüberzüge auf Films und bei der Stoffappretur zeigen, durch Zusatz von Nußholzextrakt verhüten. (Franz. Pat. 456182) (Chem. Ztg. Repert. 1914, 109). — Auch S. Schwerin hat ein Verfahren erfunden, die Geschmeidigkeit einer Leimlösung unter Erhaltung der Klebkraft zu erhöhen (D.R.P. 316799). — E. Ruf will die Leimlösung durch einen kleinen Zusatz von chromsaurem Natron für Appreturzwecke verwendbar machen. Die Möglichkeit, den Leim durch Chromate in den unlöslichen Zustand überzuführen, ist ja schon seit langer Zeit bekannt. (Chem. Techn. Uebers. 1921, 183). Nach von M. Fort angestellten Versuchen verringert Leim die nachteilige Wirkung von Natriumsulfat auf Wolle und verleiht der Faser erhöhte Stärke und Elastizität (Chem. Zentralbl, 1914, II., 1009).

Nach einem auf den Namen Lecroq lautenden Patente (Franz. Pat. 475151) soll man die mit Leim imprägnierten Stoffe, Papier usw. mit einem Gemische von Chromaten und einem Reduktionsmittel (z. B. Weinsäure) bezw. mit Chlorchromaten behandeln. (Chemiker-Ztg. Repert. 1916, 155).

O. Lobeck (D.R.P. 301341) stellt ein Leimpräparat zum Steifen der Wäsche her, indem er Leimpulver mit trocknenden Stoffen oder Salzen, wie Boraten, Magnesium-Kalisalzen usw. mischt. Durch einen solchen Zusatz wird einmal das Zusammenbacken des Leimes infolge seiner Hygroskopizität verhütet, und ferner der Vorteil erzielt, daß man in ähnlicher Weise wie bei der Stärke durch Einschütten des Leim-Salz-Gemisches in heißes Wasser und längeres Umrühren eine klumpenfreie Lösung erhält. Als weiterer Vorzug dieses Verfahrens ist noch anzuführen, daß die bei reinen Leimüberzügen sich häufig unangenehm bemerklich machende Klebrigkeit durch den Salzzusatz beseitigt wird. Die in der Patentschrift als wirksame Zusatzstoffe genannten Chemikalien sind außer den obigen Baryumaluminat, Kalziumkarbonat, Kalziumsulfat, Kaolin, Talkum, Alaun, Seignettesalz, Natriumsulfat, -phosphat, -karbonat, endlich eine Reihe von Desinfizientien. Wer sich für den Eigengebrauch ein solches Wäschesteifungsmittel bereiten will, der hat die Qual der Wahl, denn von gleichem Wirkungswerte sind die genannten zahlreichen Chemikalien keinenfalls. Verfahren zum Leimen und Imprägnieren von Papier, Pappe, Stroh, Geweben und ähnlichen Stoffen haben ferner in Vorschlag gebracht die Firmen Exportingenieure für Papier- und Zellstofftechnik (Oesterr. Anm. 4527/1961), Färberei- und Appreturgesellschaft vorm. A. X. Clavel & Fritz Lindenmeyer (Oesterr. Pat. 75738), W. Schmidt und E. Hauser (Ungar. Anm. Shc. 3590/1918, Zusatz zu Pat. 69765).

Zur Herstellung haltbarer Emulsionen aus Leimlösungen, die eventl. noch mit Glyzerin, bezw. mit Härtungsmitteln, Farb- oder Füllstoffen versetzt werden, benutzt W. Plinatus (D.R.P. 312690) solche Ester aus mehrwertigen Alkoholen und organischen Säuren, die in der Leimlösung in beträchtlichem Maße löslich sind. Wenn diese Ester ein erhebliches Lösungsvermögen für Fettstoffe, Harze, Teer usw. besitzen, so lassen sich auch letztere mittels der Ester dauernd mit der Leimlösung emulgieren. Beispielsweise verrührt man eine mit 60 g Glyzerin versetzte Lösung von 125 g Leim in 100 ccm Wasser mit 40 g Triazetin, bis eine homogene Mischung erzielt ist, der man dann jene andern genannten Stoffe zusetzen kann. (Chem. Techn. Uebers. 1919, 204). — Mittels der vielangepriesenen Kolloidmühle stellt die Firma Plausons Forschungs-

institut (D.R.P. 337429) aus Leim, der mittels Formaldehyd wasserunlöslich gemacht ist, Dispersoide her, die durch Eindampfen unter vermindertem Luftdruck, eventl. unter Durchblasen von Luft, getrocknet und nach Zusatz von Füllstoffen zu Gebrauchsgegenständen gepreßt werden sollen (Chemische Umschau 1921, 226).

Zur Herstellung einer formbaren, elastischen Leimmasse setzt J. Soustruznik (Oesterr. Pat. 81185) einer Leimlösung nach Zugabe hygroskopischer und gegebenenfalls mineralischer Stoife neben Aldehyden oder solche entwickelnden Chemikalien ätzende oder kohlensaure Alkalien zu. Letztere ermöglichen die Verwendung einer Leimlösung von solcher Konzentration, daß die das Enderzeugnis bildende plastische Masse die von Fabrikaten aus Gummiersatzwaren geforderte Festigkeit und Formbeständigkeit erhält. J. Stockhausen (D.R.P. 284708, Zusatz-Pat. zu 277653) setzt zur Erzeugung plastischer Massen aus Glyzerinleim diesem Kampher und Ester aliphatischer und aromatischer Säuren oder der Oxalsäure zu (Chem. Zentralbl. 1915, II., 216). — Eine wasserfeste Leimmasse für Druckerwalzen, Hektographenplatten usw. stellen F. Lehmann und J. Stocker (D.R.P. 278955) durch Zusatz von Cumaronharz zur Leimlösung her. (Chemiker-Ztg. Repert. 1914, 531, 1916, 155).

Auch die Patente J. und K. Vömels (D.R.P. 349760) Chemiker-Ztg. 1922, 123) und der Cellulose et Papiers, Soc. de Recherches et d'Applications (3., 4. und 5. Zusatz zum Franz. Pat. 501585), die die Herstellung plastistischer und elastischer Massen zum Gegenstande haben, seien hier erwähnt. (Chemiker-Ztg. 1922, 189).

Nach J. Marcusson's Versuchen setzt Leimzusatz zu Bohrölen die Oberflächenspannung des Wassers herab und erhöht das Benetzungsvermögen des Oeles. Man soll Leim in kochender Kalilösung 10 Teile Kalilauge von 50° Bé und 50 Teile Wasser auflösen und diese Lösung als Bohrölersatz verwenden.

G. Jncze glaubt haltbare elastische Radschläuche aus gegerbter Leimmasse herstellen zu können, ein Problem, dessen Lösung bisher trotz häufiger Bearbeitung nicht gelungen ist. (Ungar. Anm. J. 1927/1917) (Chem.-Ztg. 1919, 713).

J. Traube hat Schläuche aus gehärteter Leimmasse hergestellt, die mit einem elastischen Lacke überzogen und daher auch ziemlich widerstandsfähig gegen Wassereinwirkung sind. Sie werden von der Firma Nestler & Gärtner in Wiesa, bei Annaberg (Sachsen), fabriziert und kommen unter dem Namen „Sonjatinschläuche" in den Handel. Als Gasschlauch leistet dieses Fabrikat nach des Verfassers vieljähriger Erfahrung vortreffliche Dienste (Che-

miker-Ztg. 1914, 197). Auch L. Blumer hat sich ein Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus gehärteter Leimmasse patentamtlich schützen lassen (D.G.M. 645644) (Chem. Ztg. 1916, 363). — E. Heck und C. Mayer setzen die aus Leim hergestellten Därme zunächst einer kurzen Einwirkung von heißem Glyzerin aus, trocknen sie, behandeln sie hierauf mit einer Lösung von Zelluloseester und trocknen sie abermals in warmer Luft (D.R.P. 324724) (Chem. Techn. Uebers. 1921, 183).

Als besondere Verwendungsart, bei der, wie bei der im Vorstehenden besprochenen Herstellung von elastischen und plastischen Massen, von Schläuchen und Därmen, sowie bei der Benutzung des Leimes zu Appreturzwecken nicht von der Klebkraft, sondern vom Gelatinierungsvermögen des Leimes Gebrauch gemacht wird, ist das Auskleiden von Holzbehältern mit einer Leimschicht zu nennen. Hier kommt es also ebenfalls, wie bei den soeben erwähnten Verwendungsarten, nicht auf ein günstigstes Mischungsverhältnis zwischen Glutin und Gelatosen an, sondern vielmehr — so wenigstens muß man annehmen — auf einen möglichst geringen Gehalt des Leimes an Gelatosen, also auf das Vorhandensein großer Molekelaggregate.

Von dieser Art der Auskleidung scheint man in den Fällen, in denen die „Wasserfestigkeit" der Leimschicht Bedingung ist, wenig oder gar keinen Gebrauch gemacht zu haben, vermutlich deshalb, weil sie nicht genügend dicht hält, rissig wird und sich ablöst. Dagegen hat man dieses Ueberzugs- und Dichtungsmittel in der Mineralölindustrie in ausgedehntem Maße benutzt, und zumal früher, ehe der Transport des Erdöles und der Erdölfabrikate fast ausschließlich in großen (Schiffstanks), mittleren (Kesselwagen) und kleinen eisernen Behältern erfolgte, viele Millionen von Holzfässern mit einer Leimschicht ausgekleidet. Das Verfahren ist kurz folgendes: In die gründlich gereinigten und durch Dampfeinströmung erwärmten Fässer läßt man eine selbsttätig abgemessene Menge der in einer bestimmten Konzentration hergestellten Leimlösung fließen. Dann bringt man die Fässer mittels eines, im Aeußern der „rußischen Schaukel" ähnelnden, sehr sinnreich konstruierten Apparates zur allseitigen Rotation, sodaß die Leimlösung sich gleichmäßig über die ganze Innenwandung verteilt und alsbald erstarrt. Man legt hierauf die Fässer mit dem Spundloche nach unten auf die Leimrinne und läßt die kleine Menge noch flüssig gebliebener Leimlösung auslaufen. Diese Art der Faßdichtung hat sich, wie gesagt, in der Mineralölindustrie sehr bewährt. — Auf ein von Ch. A. Cleghorn patentamtlich angemeldetes Verfahren zur Verwendung des Leimes als Ueberzugs- und Dichtungs-

mittel (Deutsche Anm. C .29408/1920) sei hingewiesen. (Chemiker-Ztg. 1922, 165).

Die geringsten Ansprüche an die Güte des Leimes stellt wohl die Anstreicherei, wenigstens soweit es sich um dessen Verwendung für den gewöhnlichen Leimfarbenanstrich handelt. Deshalb findet auch hier die Leimgallerte, gewissermaßen ein Halbfabrikat der Leimindustrie, das man bei Verarbeitung geringwertigen Rohstoffes erzeugt, ausgiebige Benutzung.

Untersuchungen über die Einwirkung von Mineralöl und Wärme auf Leim, bezw. auf Leimfugen, haben gezeigt, daß der nachweisbare geringe Verlust an Festigkeit für die meisten Verwendungszwecken nicht ins Gewicht fällt. Lange andauerndes Erhitzen vermindert dagegen die Festigkeit erheblich. (Chem. Zentralbl. 1920, IV., 607).

Schweinefütterungsversuche mit Knochenleim in Form von Eiweißsparfutter haben Ahr und Chr. Mayer angestellt. Ein Viertel bis ein Fünftel des Gesamteiweißgehaltes des Grundfutters war ersetzt durch ein sog. „Leimkraftfutter", das aus 80 % Knochenleimpulver und 20 % entfettetem, nicht entleimtem Knochenmehl bestand. Die mit 36 jungen Schweinen durchgeführten, erfolgreichen Versuche erstreckten sich auf 84 Tage. Die Tiere nahmen das Leimfutter begierig auf und es zeigten sich keine irgendwie schädliche Wirkungen. (Chem. Techn. Uebers. 1919, 217). A. Kraus bespricht den Nährwert der bei der Knochenentfettung gewonnenen Leimbrühe. Für die Zusammensetzung der Knochen sind folgende Grenzwerte ermittelt: Wasser 5 bis 50 %, leimgebende Substanz (Kollagen) 15 bis 50 %, Fett 0,5 bis 20 %, Mineralbestandteile 20 bis 70 %. Die Leimbrühe wird eingedampft, mit Salz- und Würzstoffen versetzt und als Fleischextraktersatz verkauft. Der Leim erspart Eiweiß im Körper dadurch, daß er das Zirkulationseiweiß vor Zersetzung schützt und so den Verlust von Organeiweiß verhütet. In dieser Hinsicht wirkt der Leim günstiger als das Fett und die Kohlenstoffhydrate, auch verringert er die Zersetzung des Fettes. Durch chemischen Abbau und Aufschließung der Leimsubstanz vermag man stickstoffreiche, klare Würzen mit angenehmem Aroma herstellen. (Chemiker-Ztg. 1917, 835).

Die Wiedergewinnung von Leim und Glyzerin aus Leimpapierabfällen der Sandgebläseindustrie durch Ausschmelzen im Dampfstrome ist Gegenstand eines von P. Hey ausgearbeiteten Verfahren (DRP. 279141) Chem.-Ztg. 1914, 1103.

B. Die Verwendung der Gelatine.

Was oben von der Verwendung des Leimes gesagt ist, gilt z. T. auch von der der Gelatine; die beiden Verwendungs-

gebiete lassen sich nicht scharf trennen, sie greifen in einander über. Während beim Leim die Klebkraft die Hauptrolle spielt, findet die Gelatine in erster Linie wegen ihrer Fähigkeit der Gallertbildung Verwendung.

Als hauptsächliche Verbrauchsgebiete sind zu nennen: 1) Die Nahrungsmittelindustrie und die Küche, in der die Gelatinegallerte einerseits bei der Herstellung zahlreicher Gerichte und Konditorwaren, sowie zur Konservierung von Fleisch- und Fischwaren, andererseits als Ersatzstoff für Fleischextrakt benutzt wird. Auch die in der Kellerwirtschaft als Klärmittel geistiger Getränke benutzte Klärgelatine, die in fester (als Pulver) oder flüssiger (konservierter) Form zur Verwendung kommt, sei hier erwähnt. Das unter dem Namen gélatine lainée im Handel befindliche Klärmittel besteht sogar nur aus sorgfältig gereinigtem Leime.

2) Die photographische und die Lichtdruck-Industrie. Die in diesen zur Verwendung kommende Gelatine soll neutral, farb- und geruchlos sein, sie darf weder Fett, noch solche anorganische (Kalksalze) und organische Stoffe enthalten, die auf Silbersalze reduzierend wirken. In der photographischen Jndustrie dient nämlich eine Suspension von Bromsilber in Gelatinelösung (Bromsilberemulsion) als lichtempfindliche Schicht. Gefürchtet ist hier das vorwiegend durch einen etwaigen Fettgehalt der Gelatine verursachte Hervortreten von sog. „Kometen", hellen Punkten mit verschwommenen Konturen. Völlige Entfettung und fast völlige Entmineralisierung des Kollagens, Klärung der Gelatinelösung mittels Eiweiß und ausgiebige Waschung der Gelatine mittels Diffusion sind zur Erzeugung einer allen Anforderungen genügenden „photographischen Gelatine" unerläßlich. Auch die Gegenwart von Chondrin, die sich dadurch zu erkennen gibt, daß eine erwärmte 10prozentige Gelatinelösung bei unter Umrühren erfolgendem Zusatze einer gesättigten Lösung von Chromalaun gelatiniert, ist unerwünscht. Beim Ammoniakverfahren wird gefordert, daß die mit ammoniakalischer Silberlösung versetzte Gelatinelösung bei 40° C mindestens eine Minute ungefärbt und klar bleibt.

An die Lichtdruck-Gelatine stellt man ähnliche Anforderungen wie an die photographische. Ein Verfahren, um im Kleinbetriebe ein diesen Anforderungen genügendes Fabrikat herzustellen, sei kurz mitgeteilt. Die Gelatine wird zunächst im gequellenen Zustand so lange mit ganz schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser gewaschen, bis sich im benutzten Waschwasser kein Kalk mehr nachweisen läßt, dann wäscht man noch einige Male mit ganz schwach ammoniakalischem, zuletzt mit reinem Wasser und

klärt die entmineralisierte Gelatinelösung mittels Eiweiß, indem man das frischen Eiern entnommene Eiweiß zu Schneeschaum schlägt, diesen wieder zergehen läßt, die Eiweißflüssigkeit filtriert und mit der Gelatinelösung vermischt. Hierauf setzt man unter stetem Umrühren tropfenweise verdünnte Essigsäure zu, bis die Lösung deutlich saure Reaktion zeigt. Man erhitzt sie nun schnell auf 100 °C, infolge dessen das Eiweiß gerinnt und die in der Gelatinelösung noch suspendierten Fremdkörper umhüllt, so daß man sie durch Filtration abtrennen kann. Schließlich läßt man die Gelatinelösung auf Glastafeln erstarren und trocknet die Folien bei gelinder Wärme.

Der Kohledruck der Photographie, die Kollotypie und der Woodburydruck machen von der Eigenschaft der mit Chromaten versetzten Gelatine Gebrauch, bei Einwirkung des Lichtes unlöslich in Wasser zu werden.

3) Die eigentlichen Vervielfältigungs-Industrien. Für deren Zwecke kommt allerdings wohl eher der Leim als die Gelatine zur Verwendung, indessen gibt man in manchen Fällen der Gelatine wegen der größeren Festigkeit der Gallerte, die sie — ceteris paribus — mit Wasser bildet, den Vorzug. Man stellt für diese Zwecke eine mit Glyzerin versetzte Leim-, bezw. Gelatinegallerte her, die vermöge ihres Glyzeringehaltes nicht fault und kein Wasser abgibt, daher lange Zeit elastisch bleibt und zur Anfertigung von Walzen für Buchdrucker und Lithographen, von Unterlagen für Druckfarben, von Hektographen, sowie auch von Verbandstoffen dienen. Statt des Glyzerins kommt auch Zuckersyrup zur Anwendung. Mittels dieser Walzen nimmt man die Farbe vom Farbstein auf und überträgt sie auf die Lettern oder den Stein.

Auch für die Hektographenmasse genügt der Leim statt der teuren Gelatine. Schreibt man mit der konzentrierten Lösung eines Teerfarbstoffes, z. B. Methylviolett in glyzerinhaltigem Weingeist auf Papier, legt dieses auf eine Platte des Glyzerinleimes und drückt es durch Reiben mit der Hand leicht an, so nimmt der Glyzerinleim einen erheblichen Teil der Tinte auf. Man kann dann zahlreiche Kopien von der Platte abziehen, eine sehr bequeme und wohlfeile Vervielfältigungsweise für zahlreiche Zwecke. Das zweckentsprechende Verhältnis zwischen Leim und Glyzerin oder dessen Ersatztsoffen muß durch Vorversuche ermittelt werden. Ist der Glyzeringehalt der Hektographenmasse zu gering, so kann man nur wenige Abzüge von ihr erhalten; ist er zu hoch, so tritt Verschmierung ein, und die Schriftzüge nehmen ein verwaschenes Aussehen an. Da der Glyzeringehalt sich nach der „Gallertfestigkeit" des Leimes richten muß, so läßt sich eine allgemeingültige Vorschrift

nicht wohl geben; es fanden sich daher, zumal in der ersten Zeit nach der Erfindung dieses Vervielfätigkeitsverfahrens häufig Hektograhenmassen im Handel, denen die erwähnten Mißstände anhafteten, und diese Unzuverlässigkeit bei der Herstellung dieser Platten scheint ihrer allgemeineren Einführung sehr im Wege gestanden zu haben.

4) Die Industrie der Gelatinefolien. Als solche bezeichnet man durchsichtige, farblose oder gefärbte, glatte, glänzende Gelatinetafeln von der Stärke dünnen Papieres, die entweder einfarbig oder mit Gold und Silber in zierlichen Mustern bedruckt sind. Die Herstellung dieser Folien erfordert peinliche Sauberkeit, sowohl bei der Anfertigung selbst, wie auch hinsichtlich der Verwendung einer von Fremdstoffen, zumal suspendierten Teilchen (Körnchen) völlig freien Gelatinelösung. Für farblose Folien hat man beste farblose Gelatine zu verwenden, für gefärbte genügt eine schwach gelbliche Sorte. Man läßt die Gelatine zunächst quellen, schmilzt sie dann im von ihr aufgenommenen Wasser, setzt, um ihre Geschmeidigkeit zu erhöhen etwas Glyzerin oder auch eine alkoholische Lösung von Kandiszucker zu und färbt ev. mit wasserlöslichen Teerfarbstoffen. Dann gießt man die zur Erleichterung des Abziehens der Folien von der Unterlage mit etwas Ochsengalle versetzte Gelatinelösung in entsprechendem Quantum auf geschliffene Spiegelglasplatten, die sorgfältig mit geschlämmtem Eisenoxyd abgeputzt sind, aus und läßt sie auf völlig horizontalen Tischflächen in einem schwach erwärmten und gut ventilierten Raume trocknen. Die Glasplatten sind mit einem dünnen Rande versehen. Nach erfolgter Trocknung löst man die Folien zunächst an einer Seite der Glasplatte, faßt sie dann unter Zuhilfenahme eines glatten Lineales an dem losgelösten Rande und zieht sie von der Unterlage ab. Ist die Gelatinelösung beim Ausgießen nicht genügend erwärmt oder erfährt die Platte eine vorzeitige Bewegung, so bekommt die Folie eine wellige Oberfläche.

Zur Herstellung der spiegelnden Hochglanz zeigenden sog. „Spiegelfolien" bringt man die Gelatinelösung auf versilbertes Spiegelglas, der Silbersiegel bleibt dann beim Abziehen an den Folien haften. Gehärtet werden diese mittels Formaldehyd. Ein anderes Verfahren (D.R.P. 148281), den Folien spiegelnden Hochglanz zu verleihen, macht seltsamer Weise von Chinin- oder Aeskulin- und Thalliumsalzen Gebrauch, würde sich daher unter den heutigen wirtschaftlichen Verhältnissen kaum rentabel gestalten lassen. Da es sich nur um eine Oberflächenwirkung handelt, so ist es nicht zweckmäßig, das Chinin-, oder Aeskulinsalz der Gelatinelösung zuzusetzen, sondern rationeller, die Folien erst in die Chinin- oder Aeskulinsalzlösung und dann, nachdem

sie wieder getrocknet sind, in eine ½prozentige Lösung essigsauern Thalliums zu tauchen.

Die Folien finden eine sehr mannigfaltige Verwendung, sie dienen in Form von Flitterchen zur Verzierung von Damenputz, man benutzt sie in der Kartonnagefabrikation und zur Herstellung von Etiketten, Visitenkarten, Heiligenbildern und ähnlichen Gegenständen des häuslichen und religiösen Luxus. Ferner erzeugt man aus Gelatinefolie, die durch einen hohen Glyzerinzusatz weich und geschmeidig gemacht ist, künstliche Blumen, die sowohl in Glanz und Farbe, wie auch in der weichen, sammetartigen Beschaffenheit ihrer Oberfläche den natürlichen ähneln. Auch verleiht man den mit einer Gelatineschicht überzogenen Flächen von Bildern, Plakaten, Postkarten, Buntpapieren usw. durch Pressung auf Spiegelglasplatten Hochglanz.

5) Die Industrie der Gelatinefurniere. Solche Furniere dienen zur Imitation von Elfenbein, Perlmutter, Schildplatt und Halbedelsteinen und finden oder fanden in der Galanteriewarenindustrie bei der Herstellung von Lederarbeiten, Zigarrentaschen, Tabatieren, Albumdeckeln und ähnlichen Gegenständen, sowie in der Möbeltischlerei vielseitige Verwendung. Seit geraumer Zeit hat ja das Zelluloid die Gelatine aus vielen ihrer Anwendungsgebiete verdrängt.

Die Herstellung dieser Furniere geschieht nach folgendem Verfahren. Zur Erzeugung einer Elfenbeinimitation gießt man farblose Gelatinelösung in sehr dünner Schicht auf eine polierte Marmorplatte. Nachdem die Gelatineschicht nahezu trocken geworden ist, übergießt man sie mit einem dickflüssigen Gemische von Leimlösung und auf's feinste verriebenem Zink- oder Barytweiß, und zwar in doppelt so starker Schicht, wie man sie dem Furniere geben will. Beim Ausgießen der Leimmasse ist darauf zu achten, daß sich in ihr keine Luftblasen bilden. Die Marmorplatte muß zuvor mit Talkum oder etwas Oel eingerieben werden, damit sich das Furnier leicht von ihr ablösen läßt. Auf seiner Unterseite zeigt die Furnierplatte dann den matten Glanz des Marmors, eine gläserne Unterlage würde ihr Glasglanz verleihen, so daß sie dann nicht das Aussehen des Elfenbeins erhielte.

Bei der Erzeugung einer Imitation von Malachit verfährt man in etwas anderer Weise. Man bringt zunächst ebenfalls eine sehr dünne Gelatineschicht auf die Marmorplatte und gießt auf diese, wenn sie genügend trocken geworden ist, die Leimlösung in zwei bis drei Portionen, die mittels Chromgrün in verschiedenen Nüancen gefärbt sind. Die eigentliche Kunst besteht nun darin, daß man schon beim Ausgießen und dann noch mittels eines Pinsels oder eines kammähnlichen Instrumentes die verschieden gefärb-

ten Lösungen so zu einander in Kontrast bringt, daß die Furnierplatte entweder ein streifiges oder wolkiges Aussehen erhält, wie es die polierten Malachitplatten zeigen. In ähnlicher Weise erzeugt man mittels Leimlösungen, die man in geeigneter Weise gefärbt hat, auch Achat- und Marmorimitationen.

Um Avanturinimitationen zu erhalten, muß man sich als Unterlage einer hochpolierten Spiegelglasplatte bedienen. Auf die diese bedeckende, fest gewordene Gelatineschicht verteilt man mittels eines Siebes Glimmerplättchen, gießt nochmals eine ganz dünne Gelatinschicht darauf, die abermals mit Glimmerplättchen bestreut wird und bringt auf diese die braunrot gefärbte Leimmasse. Damit die Imitation dem echten Avanturin möglichst ähnlich aussehe, müssen sehr feine, goldgelbe Glimmerplättchen zur Verwendung kommen. Man erzeugt auch vielfach sogenannte Avanturinfurniere unter Verwendung von Glimmerplättchen und Staniolblättchen, die teils ungefärbt, teils mittels verschiedener Teerfarbstoffe gefärbt sind, aber diese haben mit dem echten Avanturinglase keine Aehnlichkeit.

Zur Erzeugung einer Lapislazuli-Imitation gießt man auf die eine Glasplatte bedeckende Gelatineschicht eine farblose Gelatinelösung, sowie eine lichtblaue und eine dunkelblau gefärbte Leimlösung und gibt diesen drei Schichten eine solche Verteilung, daß entweder die weiße die Grundmasse bildet, während die beiden blauen als Flecken und Adern erscheinen, oder daß das dunkle Blau die Grundmasse bildet und das Weiß und Lichtblau wie eingewachsen aussieht, je nach der Beschaffenheit des nachzuahmenden Originalmusters. Als blaue Farbe wählt man meistens Ultramarin, das zwar der Leimlösung einen sehr dunkeln Ton erteilt, aber durch Zusatz von Weiß beliebig aufgehellt werden kann.

Der ein lichtes Himmelblau zeigende Türkis läßt sich leichter imitieren, da er einfarbig ist. Wegen seines geringen Glanzes hat man als Unterlage eine schwach polierte Steinplatte zu wählen.

Am häufigsten wird Schildplatt nachgeahmt. Die auf eine Glasplatte ausgegossene Gelatineschicht betupft man mit der konzentrierten Lösung eines braunen Teerfarbstoffes (z. B. Vesuvin), dem man mittels eines passenden Anilinrots eine geeignete Nüance geben kann, oder man spritzt die Farblösung auf die Gelatineschicht und läßt die Tröpfchen zerrinnen. Nach erfolgter Trocknung gießt man die Leimmasse darüber.

Am schwierigsten ist die Perlmutterimitation. Die auf eine Glasplatte gegossene Gelatineschicht erhält zu-

nächst einen Aufguß von konzentrierter Zinksulfat- oder Magnesiumsulfat-Lösung. Nachdem die Salze — man kann auch andere als die genannten benutzen — auskrystallisiert sind und die Gelatineschicht fest geworden ist, trägt man mittels eines feinen Pinsels Perlenessenz auf, die man durch Abschaben und Auswaschen der silberglänzenden Bauchschuppen von Weißfischen erhält. Auf diese Perlenessenzschicht gießt man dann die Leimlösung.

Endlich stellt man auch Furniere für Steinplattenimitation her, sowie Gelatineflitter für Damenputz, die man durch Zermahlen gefärbter Gelatine-, bezw. Leimfolien erhält. Wie man sieht, finden Gelatine und Leim auf diesem, eine gewisse Kunstfertigkeit erfordernden Industriegebiete ausgiebige und vielseitige Verwendung.

6) Die pharmazeutische Industrie. Zunächst sei hier die Umhüllung unangenehm schmeckender Arzneimittel durch eine Gelatinehaut erwähnt. Zur Herstellung der diesem Zwecke dienenden Kapseln taucht man in eine aus 12 Teilen Wasser, 4 Teilen Gelatine, 2 Teile Zucker und 1 Teil Gummi arabicum bestehende, lauwarm gehaltene Lösung das untere, mit Oel benetzte, birnförmig verdickte Ende eiserner Stifte. Die infolge der Abkühlung entstehenden Gelatinehäutchen lassen sich dann leicht von den Stiften abziehen; man läßt die so erhaltenen birnenförmigen Kapseln trocknen, füllt sie mit den Medikamenten, zu deren Aufnahme sie dienen sollen und verschließt sie mit einem Tropfen der obigen Gelatinelösung.

Das allbekannte „englische Pflaster“ wird durch mehrmaliges Auftragen einer ziemlich dünnen, mit etwas Glyzerin versetzten Gelatinelösung auf Seidentaffet fabriziert. Nach erfolgter Trocknung bestreicht man die Lösung mit einer sehr dünnen Lösung von Perubalsam. Uebrigens ist man in neuerer Zeit von dem Verschließen kleiner Wunden mittels eines solchen Pflasters mehr und mehr abgekommen, da nicht das Abschließen der Wunden von der Luft, sondern ihre Desinfektion, d. h. ihre antiseptische Behandlung die Heilung beschleunigt. Die desinfizierende Wirkung des englischen Pflasters ist aber stets mangelhaft. Auf ein von J. de Seixas Palma Schweiz. Pat. 84706 erfundenes Verfahren zur Herstellung von Wundgelatine sei kurz hingewiesen (Chemiker-Ztg. 1920, 111).

Ferner seien als pharmazeutische Präparate noch Glutol (Glutoform) und Gluton genannt. Ersteres ist ein als Wundheilmittel dienendes Streupulver, das aus einer durch Eindampfen einer mit Formalin versetzten Gelatinelösung gewonnenen Formaldehydgelatine besteht; letzteres ist ein wasserlösliches, nicht gelatinierendes Gelatinepräparat, das bei der Ernährung von Kranken und Genesenden unterstützende Dienste leisten soll.

Was die für so zahlreiche Verwendungszwecke erwünschte Färbung der Gelatine betrifft, so stehen dafür, sofern auf eventuelle Gesundheitsschädigung keine Rücksicht genommen zu werden braucht, wasserlösliche Teerfarben in Fülle und in allen Nüancierungen zur Verfügung, und man macht davon bei der Anfertigung von solchen Gegenständen, die in das Luxusgebiet gehören, weitgehenden Gebrauch. Als Farben, die auf die Gesundheit nicht nachteilig wirken, wenigstens nicht in den winzigen Mengen, die hier zur Wirkung kommen können, seien genannt: für Gelb wässeriger Safranauszug oder „Zuckerkulör" (gebrannter Zucker), für Rot Cochenilleauszug, für Blau Indigokarmin, für Grün ein passendes Gemisch von Indigokarmin und Safranauszug oder Zuckerkulör, für Violett ein Gemisch von Cochenilleauszug und Indigokarmin. Die Teerfarbstoffe geben im allgemeinen wesentlich strahlendere Färbungen als die eben genannten sog. natürlichen Farbstoffe, und heutzutage verfügt man auch über Teerfarbstoffe, denen die Bezeichnung „giftfrei" oder „gesundheitsunschädlich" beigelegt werden kann.

Anschließend sei hier noch eine kleine Blütenlese solcher Verwendungsarten der Gelatine gegeben, die im Vorstehenden keine Erwähnung gefunden haben.

F. Korff stellt wasserbeschlagbehindernde Gelatinescheiben oder -überzüge her, indem er lediglich ihrer Oberflächenschicht durch Einwirkung eiweißspaltender Fermente erhöhte Quellbarkeit verleiht. Auch bei Gelatinescheiben oder -überzügen, deren Oberfläche verhornt ist, läßt sich dieses Verfahren noch mit Erfolg anwenden. (D.R.-Pat. 317852).

F. Dorel (Usamerik. Pat. 1386995) benutzt ein Gemisch von Gelatine, Ferrosulfat und einem weißen, auf Gelatine nicht wirkenden Stoff zur Reproduktion „leinener Urkunden" (Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1144).

Ein Verfahren, gelatinierende Stoffe fein zu verteilen, betreffen mehrere Patente der Akt.-Ges. für Chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel (D.R.P. 296522, 298386, 302853). Die durch das letzte Patent geschützte Verbesserung dieses Verfahrens besteht darin, daß das spezifische Gewicht der Kühlflüssigkeit so zu dem der in die Form fester Perlen überzuführenden Gelatine abgestimmt wird, daß es bei gleicher Temperatur etwas unter diesem liegt. Beispielsweise läßt man eine etwa 25 % Gelatine enthaltende, auf 50° C erwärmte Lösung durch eine Glasdüse in ein Gemisch von 170 Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff und 100 Gewichtsteilen Benzin, dessen Temperatur durch Kühlung auf 10° C gehalten wird, eintropfen. Je nach der Geschwindigkeit des Tropfenfalles und der Größe der Dü-

senöffnung erhält man kugelförmige Gelatineperlen von verschiedenem Umfange, die im ersten Augenblicke nahe der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen, aber untersinken, sobald sie die Temperatur der Kühlflüssigkeit angenommen haben. Sinken die Perlen während des Eintropfens zu rasch oder zu langsam unter, so ändert man durch Zusatz des spezifisch schwereren oder leichteren Bestandteiles der Kühlflüssigkeit deren spezifisches Gewicht.

Diese Leimperlen sollen nach einem anderen, der genannten Firma patentierten Verfahren (D.R.P. 303671) zur Eindickung und Eintrocknung von Lösungen, Suspensionen und dergl. durch die Wirkung des Quellungsvorganges dienen. So soll man beispielsweise zur Gewinnung kondensierter Vollmilch die frische Milch mit Gelatineperlen von Graupengröße zu etwa $^1/_6$ ihres Volumens mischen und diese, gegebenenfalls unter Umrühren, während 6 Stunden quellen lassen. Hiebei dringen, wenn die Gelatineperlen zum ersten Male benutzt werden, mit dem Wasser auch andere in der Milch gelöste Stoffe (Milchzucker, Salze) in die Perlen ein, und zwar derart, daß bei genügend langer Einwirkung die osmotischen Drucke der Phasen die gleichen bleiben. Die Trennung der Perlen von der eingedickten Milch kann im Kleinbetriebe durch einfaches Abgießen erfolgen. Im Großbetriebe nimmt man die Dienste der Zentrifuge in Anspruch und wäscht die Perlen mit Wasser, frischer Milch oder Molken nach. In anderen Fällen kann auch ein Nachwaschen mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw. zweckdienlich sein. Ueberraschend ist, daß die wieder getrockneten Perlen sich beliebig oft wieder verwenden lassen, ohne daß sie in ihrer Masse oder auf ihrer Oberfläche merklich verändert würden. Sie zeigen auch nach sehr häufiger Wiederverwendung keine stärkere Neigung zum Zusammenkleben als bei der erstmaligen Benutzung, so daß diese Neigung nicht störend wirkt.

An dieser Stelle mag auch ein der Elektro-Osmose A.G. patentiertes Verfahren (Norw. Pat. 32445/1919) zur Reinigung und Zerteilung von Gelatine, bezw. Leim durch den elektrischen Strom erwähnt werden. Man soll die gelöste oder gequollene Gelatine der Einwirkung des elektrischen Stromes zwischen Diaphragmen, die Glutin nicht durchlassen, aussetzen.

Nach dem D.R.P. 299228 soll ein Gemisch von 300 g 33-prozentiger Gelatinelösung 50 g Wasser und 100 g Rhodankalium für zahlreiche Verwendungszwecke als Ersatz des Glyzerins dienen. Da Rhodankalium stark giftig ist, so ist seine Benützung zur Gewinnung eines Glyzerinersatzes doch recht bedenklich.

Im Anschlusse an die Verwendung der Gelatine beansprucht auch die der Hausenblase einige Bemerkungen.

Infolge ihres hohen Preises hat schon in der Vorkriegszeit ihre Benutzung sehr nachgelassen. In erster Linie dient sie als Klärmittel zur Reinigung alkoholischer Getränke. Ferner findet oder fand sie Verwendung zur Bereitung von Speisegallerten, zur Anfertigung von durchsichtigen Oblaten, Hornbildern, Glaspapier und als Klebstoff, besonders zur Herstellung von Glas- und Porzellankitten.

C. Die Verwendung der Neben- und Abfallprodukte.

Als solche kommen in Betracht: 1) das Putzmehl, 2) das Präzipitat, 3) das gedämpfte Knochenmehl, 4) das entleimte Knochenmehl, 5) der Rückstand von der Lederleimfabrikation, 6) das Knochen- und Lederfett, sowie das Kadaverfett.

1) Das Putzmehl. Die Gewinnung des Putzmehles ist oben (S. 39) geschildert worden. Die Ausbeute wechselt mit der Zusammensetzung des Knochengutes; so ergaben 100 kg Rohknochen 4,2, 6,9, 8,6 10,3 und 13,0 kg Putzmehl. Da das Putzmehl als Düngemittel Verwendung findet, so wird sein Wert durch seinen Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure bedingt. Drei Analysen ergaben 4,5, 4,8 und 5,3 % Stickstoff, sowie 14,5, 13,5 und 12,7 % Phosphorsäure.

2) Das Präzipitat. Die Erzeugung des Präzipitates ist ebenfalls bereits beschrieben worden (vergl. S. 44). Da das als hochwertiges Phosphorsäure-Düngemittel Verwendung findende Präzipitat nach seinem Gehalt an Dikalziumphosphat bezw. an „zitratlöslicher“ Phosphorsäure bewertet wird, so ist bei seiner Herstellung große Sorgfalt dringend geboten, insbesondere ist auch seine physikalische Beschaffenheit von Bedeutung. Es soll als lockeres, nicht zusammenbackendes, von stückigen Anteilen freies Pulver gewonnen werden, damit es bei seiner Verwendung die größtmögliche Wirksamkeit äußert. Als Düngemittel eignet sich das Präzipitat, das auch in großen Mengen unter dem Namen „Futterkalk“ als Beigabe zum Viehfutter benutzt wird, in erster Linie für saure und kalkarme Böden. Auf besseren, kalkreichen Böden erweist sich das Superphosphat wirksamer.

3) Das gedämpfte Knochenmehl. Mit diesem Ausdrucke bezeichnet man die pulverförmigen Anteile, die man bei der Siebung des entfetteten, gereinigten und zur Erleichterung der Entleimung in Schrotbrechern zerkleinerten Leimgutes erhält. Sein Gehalt an Stickstoff beträgt etwa

4 %, an Phosphorsäure 20 %, d. h. diese Beträge werden im Handel gewährleistet. Das Knochenmehl enthält im Gegensatze zum Präzipitat, ebenso wie das Putzmehl und das entleimte Knochenmehl die Phosphorsäure zum größten Teile in schwer löslicher Form als dreibasisch phosphorsauren Kalk, deshalb entfaltet es nur auf sauren Bodenarten oder gut durchlüfteten Sandboden eine befriedigende Düngewirkung, und auch dies nur, wenn es in feinster Pulverform zur Anwendung kommt. Daher stellt man an seinen Zerteilungs-, d. h. Feinheitsgrad im Handel ebenfalls besondere Anforderungen, man verlangt also z. B., daß bei der Siebung des Knochenmehles mittels eines Siebes von bestimmter Maschenweite der Prozentsatz an auf dem Siebe zurückbleibenden Anteilen eine festgelegte Grenze nicht überschreite.

Früher glaubte man, daß das entleimte Knochenmehl eine bessere Düngewirkung zeigen müsse, als das unentleimte („gedämpfte"), weil durch die Gegenwart des die Mineralsubstanz gleichsam als Schutzschicht umhüllenden Kollagens die Aufschließung des Kalziumphosphates im Ackerboden wesentlich verlangsamt werde. Durch zahlreiche Düngungsversuche hat man aber einwandfrei festgestellt, daß das Gegenteil der Fall ist, weil vermutlich das in Fäulnis übergehende Kollagen auf das Kalziumphosphat aufschließend einwirkt.

Es mag übrigens bemerkt werden, daß in den Fällen, in denen die Knochen nur vor, und nicht nochmals nach der Entfettung zerkleinert werden, die Bezeichnungen „Putzmehl" und „gedämpftes Knochenmehl" das gleiche Nebenprodukt bedeuten. Das bei der erstmaligen Zerkleinerung erzeugte Mehl wird samt dem Knochenschrot entfettet und bildet dann zusammen mit dem in der Poliertrommel das als „Putz-" oder „Poliermehl" bezeichnete Nebenprodukt. Der Ausdruck „gedämpftes Knochenmehl" bezeichnet also den pulverförmigen Anteil, den die nach dem Entfetten des Knochenschrotes erfolgte zweite Zerkleinerung liefert.

4) Das entleimte Knochenmehl. Dieses Nebenprodukt, das durch Vermahlen der entleimten Knochen gewonnen wird und ebenfalls als Düngemittel Verwendung findet, enthält 0,5 bis 0,75% Stickstoff und 30 bis 32% Phosphorsäure. Seine Zusammensetzung ist nach zahlreichen Analysen etwa folgende:

Dreibasisch phosphorsaurer Kalk (Trikalziumphosphat)	60 bis 63 %
Kohlensaurer Kalk	6 „ 7 „
Magnesia-, Kali-, Natronsalze	6 „ 7 „
Organische Substanz	10 „ 11 „
Sonstige Fremdstoffe	5 „ 6 „
Wasser	10 „ 11 „

Da in den neuzeitlich eingerichteten Fabriken die Knochen in weit höherem Maße entleimt werden, als in den Betrieben alten Stils, so erhält man in ersterem auch ein Knochenmehl, das wesentlich ärmer an Stickstoff ist, als das bei der veralteten Betriebsweise abfallende, das 1 bis 1.5 % Stickstoff enthielt. Man hat daher, um die an das stickstoffreichere Produkt gewöhnten Verbraucher zufriedenzustellen, zu dem Auskunftsmittel seine Zuflucht genommen, dem entleimten Knochenmehle einen gewissen Prozentsatz an unentleimten (gedämpften) zuzusetzen.

Man lagert das Knochenmehl zweckmäßiger Weise nicht in Säcken, sondern in Silos und in nicht zu hoher Schicht, weil es, wenn sein Feuchtigkeitsgehalt eine gewisse Grenze überschreitet, infolge des Eintretens eines gärungsartigen Vorganges klumpig wird, sich zusammenballt. Da das Produkt schwach hyproskopisch ist, so erreicht, wenn es in Säcken gelagert wird, sein Wassergehalt allmählich jene Grenze; deshalb soll man die wasserdicht hergestellten Silos auch gut bedeckt halten. Uebrigens pflegt der Leimfabrikant dem Knochenmehle auch einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt (etwa 10 %) zu belassen, da ihm in den meisten Fällen die trocknere Ware nicht höher bezahlt wird, als die diesen Feuchtigkeitsgehalt besitzende. Im Hinblicke auf den eben erwähnten Mißstand, der durch einen höheren Feuchtigkeitsgehalt des Knochenmehles hervorgerufen wird, wäre es unbedingt zweckmäßiger, eine nur wenige Prozente an Wasser enthaltende Ware herzustellen, was dank der neuzeitlichen Trocknungsvorrichtungen durchaus keine Schwierigkeit macht. Natürlich müßte diese trockene Ware dann auch entsprechend höher bewertet werden, was sich doch bei geeigneter Aufklärung und Geschäftsgebahrung erreichen läßt und auch wohl bereits z. T. erreicht ist.

5) Der Rückstand der Lederleimfabrikation. Dieser Rückstand hat nur geringen Wert, er findet, in Mehlform gebracht, Verwendung als fast wertloses Düngemittel, man könnte sagen, zum Strecken oder Verschneiden des höher-, aber immer noch als geringwertig zu schätzenden unentleimten Ledermehles und zum Härten von Stahlwaren. Was den Wert des Ledermehls als Düngemittel überhaupt betrifft, so spielt es neben den andern Stickstoffdüngern nur eine sehr untergeordnete Rolle, wenigstens in Deutschland. Im Auslande, besonders in England und Amerika wird es in großen Mengen zu Mischdüngemitteln verwendet, die meistens einfach gedarrt und gemahlen als Trockenmischungen in den Handel kommen und nur eine geringe und vor allen Dingen sehr langsam fließende Stickstoffquelle für die Pflanzenernährung spenden können. Auch durch Behandlung mit Schwefelsäure, sei es für sich, sei

es unter Zusatz bei der Herstellung von Superphosphat hat sich ihre Düngewirkung nur wenig steigern lassen.

C. Niegemann (D.R.P. 312955) hat vorgeschlagen, zur Erzeugung eines Reinigungsmittels sowohl den bei der Lederleimfabrikation hinterbleibenden Kalkschlamm, wie auch den Rückstand aus dem Leimsiedekessel einer Behandlung mit Bisulfatlauge oder verdünnter Schwefelsäure zu unterwerfen, und die sich ausscheidenden Fettsäuren, sowie den als Düngemittel verwertbaren Niederschlag (Gips) abzutrennen. Die mit Soda versetzte Flüssigkeit, die man auch durch Eindampfen unter reichlichem Sodazusatz in feste Form bringen kann, soll als Wasch- und Putzmittel dienen. Unter Verminderung des Luftdruckes eingedickt, soll sich das Konzentrat zur Beseitigung von Oel und Lackanstrichen und zum Walken von Tuchen eignen. Ein seltsamer Vorschlag! Das so gewonnene Düngemittel wird voraussichtlich günstigsten Falles die Wirkung des Gipses, das Waschmittel die der Soda zeigen. Da erscheint es doch zweckmäßiger, den Kalk als solchen und nicht erst nach seiner Ueberführung in Gips als Düngemittel zu verwerten. Und ob das bis zu 50 % Soda enthaltende Waschmittel eine größere Reinigungs-, Beiz- und Walkwirkung besitzt, als die Soda an sich, das möchte man auch bezweifeln.

6) Das Knochen-, Leder-, und Kadaverfett. Das Knochenfett, wie es zumeist auf den Markt kommt, stellt eine mehr oder minder gefärbte, unangenehm auf die Geruchsnerven wirkende, schmierige Masse dar, deren Schmelzpunkt zwischen 44 und 55° liegt, die viel freie Fettsäure enthält und durch Kalksalze und organische Fremdstoffe verunreinigt ist. Es empfiehlt sich, das Fett nicht in diesem unreinen Zustande in den Handel zu bringen, sondern es einer mäßigen Raffination zu unterwerfen. Man versetzt es in mit Blei ausgekleideten Behältern mit 2 bis 4 % Schwefelsäure von 52° Bé und erhitzt und rührt das Gemisch während einiger Stunden mittels eines eingeführten Dampfstromes. Nach dessen Abstellung setzt sich die mit dem größten Teile der verunreinigenden Fremdstoffe beladene Säurelösung zu Boden und man erhält als obere Schicht ein wesentlich reineres und höherwertiges Fett als ohne diese mit geringen Kosten auszuführende Reinigung.

Das noch weitergehend gereinigte Knochenfett hat eine Verseifungszahl von 190 bis 205, einen Gehalt an freien Fettsäuren von 10 bis 30 %, einen Gehalt an Glyzerin (28° Bé) von ca. 11.5 %, und liefert im Großbetriebe eine Ausbeute an Glyzerin (28° Bé) von ca. 7.5 %. Es findet vorzugsweise in der Seifen- und Kerzenfabrikation Verwendung, ferner in der Schmiermittelindustrie, sowie überhaupt für solche Zwecke, bei denen an den Reinheitsgrad des Fet-

tes keine hohen Anforderungen gestellt werden. Bezüglich der Stearinerzeugung aus Knochenfett sei bemerkt, daß man während der Wirren des Weltkrieges gelernt hat, auch ohne Zusatz von Palmöl aus Knochenfett — ersteres war während des Krieges nicht mehr erhältlich — Stearin zu gewinnen.

Das Lederfett, das durch Extraktion des entleimten Leders mittels einer fettlösenden Flüssigkeit gewonnen wird — die Extraktionswerke sind meistens den Lederleimfabriken angeschlossen — wird vorwiegend den gleichen Verwendungszwecken, wie das Knochenfett zugeführt. Uebrigens eignet es sich auch zur Herstellung von Präparaten, die zum Einfetten des Leders dienen sollen, sofern es einer Raffination zur Abtrennung der Fettsäuren unterzogen worden ist.

Das Kadaverfett (Abdeckerfett), das je nach dem Abscheidungsverfahren (vergl. S. 31) entweder als Dampffett (Dämpffett) oder als Extraktionsfett gewonnen wird, findet eine ähnliche Verwendung wie das Knochen- und Lederfett. Es wird auf der Grundlage eines Gehaltes an verseifbaren Anteilen (Fettsäuren und deren Glyzeride) von 97 % gehandelt. Das Extraktionsfett ist im allgemeinen dunkler als das Dämpffett, doch läßt sich durch geeignete Fraktionierung auch der größte Teil des Extraktionsfettes in ziemlich heller Ware gewinnen.

D. Ersatzstoffe für Gelatine und Leim.

Dieses Gebiet scharf zu umgrenzen ist außerordentlich schwierig, denn einmal verfügt man über eine ebenso reichhaltige wie bunte Mannigfaltigkeit von natürlichen und industriellen Erzeugnissen, die als Ersatzstoffe für Leim herangezogen werden können — für die Gelatine gilt das allerdings nicht in gleichem Maße —, und ferner sind in den letzten Jahrzehnten in verwirrender Vielseitigkeit Bestrebungen zutage getreten, deren Ziel es ist, an Stelle des Leimes andere Klebstoffe den Verbrauchern zugänglich zu machen. Hier kann es sich nur darum handeln, eine gedrängte Uebersicht über dieses, in seiner Gesamtheit noch nicht geschilderte Gebiet zu geben und aus der Fülle der ihm angehörenden neueren Erfindungen das anscheinend Wichtigere herauszugreifen. Naturgemäß ist es im gegebenen Falle häufig überaus schwierig, ja vielfach unmöglich, zu entscheiden, was mehr oder minder wichtig, was wertvoll oder wertlos ist, und so die Spreu vom Weizen zu trennen.

1) Ersatzsoffe für die Gelatine. Als solche, die für die Verwendung in der Küche und Nahrungsmittelin-

dustrie in Betracht kommen, sind in erster Linie die pflanzlichen, gallertbildenden Drogen, wie Agar-Agar, eine an den japanischen und ostindischen Meeresküsten heimische Algenart (Gelidium corneum) und das isländische Moos (Karrageen), eine isländische und nordamerikanische Rhodophyllacee Chondrus crispus zu nennen. Der Agar-Agar nahe verwandt, wenn nicht mit ihr identisch ist die chinesische Gelatine, die sich durch Erwärmen mit Wasser leichter als Hausenblase, aber schwerer als Gelatine in Lösung bringen läßt. Ihre 1 bis 2 %ige Lösung läßt sich in der Wärme leicht durch Fließpapier filtrieren und liefert bei Erkalten eine wasserhelle, geschmack- und geruchlose, feste Gallerte, die sich erst beim Erwärmen auf 40 bis 50 °C wieder verflüssigt. Eine mit ½ % chinesischer Gelatine hergestellte Gallerte besitzt eine größere Festigkeit, als eine aus 4 % bester, tierischer Gelatine bereitete. Als ein besonders bei ihrer Verwendung in der Küche zu schätzender Vorzug sei noch der erwähnt, daß sie den Speisen, auch wenn es infolge langen Stehens zu einer Zersetzung kommt, keinen üblen Geruch erteilt.

Auf anderen Verwendungsgebieten haben das Zelluloid und verwandte Industrieerzeugnisse als Ersatzstoffe zu gelten, indessen kann hierauf nicht näher eingegangen werden, wie denn überhaupt die ganze Ersatzstoffefrage nur in großen Zügen behandelt werden soll.

2) Ersatzstoffe für den Leim. Als solche sind im Nachstehenden nur die als Klebstoff dienenden in Betracht gezogen, es wird also unter Berücksichtigung der diesem Gebiete angehörenden neueren Erfindungen eine, wenn auch nicht lückenlose, gedrängte Uebersicht über die zum Kleben verwendeten Substanzen und Präparate zu geben versucht. Zur Besprechung sollen gelangen a) die Stärke, b) das Dextrin, c) die Zellulose, d) das Zelluloid, e) die Zellstoffsulfitlauge, f) der Kleberleim, g) der Kaseïnleim, h) das Gummi, i) der Kautschuk, k) das Harz, l) der Hornstoff, m) der Seetang, n) das Wasserglas, o) andere, in die obigen Rubriken nicht einzureihende Stoffe.

a) Die Stärke. Zur Bereitung des Stärkeklebstoffes (Kleister) dienen verschiedene Stärkearten. Unter gleichen Herstellungsbedingungen ist der Kleister aus Kartoffelstärke in der Hitze sehr steif, der aus Weizenstärke in der Hitze dünn, erkaltet sehr steif; er übertrifft an Klebe- und Verdickungsvermögen den ersteren, ist auch haltbarer. Kleister aus Maisstärke ist in der Hitze sehr dünn und klar, erstarrt auch beim Erkalten nur langsam, übertrifft aber an Steifungsvermögen den Weizenstärkekleister. Reisstärkekleister verhält sich dem Maisstärkekleister ähnlich.

Zur Herstellung des Kleisters vermischt man unter stetem Umrühren eine gleichteilige Mischung von Stärke und Wasser mit der 6 bis 7fachen Menge siedenden Wassers. Durch vorherigen Zusatz von 10 % Weizen- oder 20 % Roggenmehl wird die Klebkraft erhöht. Ein geringer Zusatz von Alaun, Borax oder Karbolsäure macht den Kleister haltbarer.

Von den zahlreichen Vorschriften zur Herstellung von Stärkekleisterpräparaten seien folgende mitgeteilt. Kollodin erhält man durch Mischen von 20 Teilen Kartoffelmehl, 80 Teilen Wasser und 5 Teilen Natronlauge von 36° Bé in einer Knetmaschine bis zur Verkleisterung in der Kälte. — Einen Roggenmehl-Terpentinkleister stellt man her durch Kneten des Roggenmehles zu einem zähen Brei, dessen Verrühren mit siedendem Wasser zum Kleister und inniges Mischen mit 10 % venetianischen Terpentins. — Zur Bereitung von Etikettenkleister verrührt man 500 g Stärke in 1 l Wasser, gießt eine siedend heiße Lösung von 50 g Leim in 2 l Wasser hinzu und erwärmt bis zur Verkleisterung der Stärke; schließlich fügt man 500 g Wasserglas hinzu. — Glanzstärke stellt man dar durch Schmelzen von 10 Teilen Wachs und 10 Teilen Stearin, Hinzufügen von 2.5 Teilen 10 %iger Natronlauge, Erhitzen des Gemisches, bis es dünnflüssig geworden ist, d. h. bis zur Verseifung, Verdünnen mit 20 Teilen siedenden Wassers, Vermischen mit 1000 Teilen halbfeuchter Stärke und Trocknen des Präparates. — Mehlkleister erhält man durch Kochen des Mehles mit Wasser; infolge des Klebergehaltes des Mehles gelatiniert der Mehlkleister nicht beim Erkalten.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.-P. 318957) stellen ein farbloses, dem Tierleime gleichwertiges Klebemittel her, indem sie auf die durch Behandeln von Stärke mit Alkalien erhaltene lösliche Stärke Formaldehyd oder solches abgebende Chemikalien einwirken lassen. — V. G. Blöde (Usamerik. P. 135310) vermischt Stärke mit der Lösung eines Salzes, dessen Base Stärke koaguliert, erhitzt und setzt dann eine stärkere Base zu. Ein anderes Verfahren des nämlichen Erfinders besteht darin, die Stärke mit kaltem Wasser zu einer salbenartigen Masse zu verreiben, bis zur Kleisterbildung zu erhitzen und einen basischen stärkekoagulierenden Stoff hinzuzufügen (Usamerik. P. 1396315). (Chem. Zentrbl. 1921, II, 131; 1922, II, 330). — R. Brossier (Franz. P. 518036) behandelt Reisstärke mit siedender verdünnter Schwefelsäure, neutralisiert mit Ammoniak und setzt ein Desinfiziens zu. (Chem. Zentrbl. 1921, II, 36).1 — Die Chemische Fabrik Mahler und Dr. Supf (D.R.P. 342610) stellen einen streichbaren, dicken Kleister

her durch Kochen von 50 g Stärke, 50 g gemahlener Seife mit 5 l Wasser. Da Gemische von Pflanzenleim und Seife bekannt sind, so legen die Erfinder besonderen Wert auf den Unterschied zwischen Pflanzenleim und Stärkekleister. In ersterem, der durch Aufschließen von Stärke mittels Aetzalkalien gewonnen wird, sind die Stärkekörnchen völlig zertrümmert, in letzterem dagegen nur stark aufgequollen. Läßt man ein Gemisch von 1 kg Stärke und 10 g Seife mit Wasser über Walzentrockenapparate gehen und dadurch verkleistern, trocknet die Masse und vermahlt die erhaltenen Stärkeflocken, so gewinnt man ein in kaltem Wasser lösliches, mit wenig Wasser einen gut streichbaren Kleister gebendes Präparat. Die Seife wirkt nicht aufschließend auf die Stärke, ja selbst, wenn ein Gemisch von Stärke und fettem Oel mit Alkalien erhitzt wird, findet keine Aufschließung der Stärke statt, sofern nicht mehr Alkali vorhanden ist, als die Verseifung der Fettsäuren in Anspruch nimmt.

E. Stern hat das Verhalten der aus Stärkeviskose erhaltenen vegetabilischen Holzleime untersucht mit dem Ergebnis, daß der aus Stärkexanthogenat bestehende „Xanthogenatleim" Holzleimen vorzuziehen ist und sie an Klebkraft weit übertrifft (Journal f. prakt. Chem. 101, 308). Verfahren zur Herstellung derartiger und anderer Leime haben sich Ferdinand Sichel Kommand. Ges. und E. Stern patentieren lassen. (D.R.P. 349280.) Die seit langem unter der Bezeichnung „Malerleim" bekannten Produkte, die man durch Behandlung eines Gemisches von Stärke und ganz oder teilweise verseiften Fetten, Harzen, Wachsen mit Natronlauge erhält, lassen sich infolge der abbauenden Wirkung, die die Natronlauge bei höheren Wärmegraden auf die Amylosen ausübt, nicht in den hochkonzentrierten, bezw. trockenen Zustand überführen. Läßt man dagegen auf Gemische von Stärke mit Seifen, Fetten, Wachsen, Harzen, Erdalkalihydroxyde, bezw. Magnesiumhydroxyd unter Zusatz eines Alkalisalzes, das mit dem Erdalkalihydroxyd unter Bildung von Alkalihydrat reagiert, einwirken, so liefert die Trocknung des Reaktionsproduktes Präparate, die nach dem Anrühren mit Wasser den gebrauchsfertigen Malerleimen hinsichtlich ihres Farbbindungsvermögens überlegen sind. Folgende Vorschriften haben sich als empfehlenswert erwiesen: 1) 200 kg Stärke werden mit 25 kg 50prozentiger Harzseife unter Zugabe von 100 bis 150 kg Wasser angemengt. Dann gibt man 10,6 kg Soda hinzu, erwärmt auf 60°C, versetzt mit 7,6 kg pulverförmigen Kalkhydrates und trocknet oder konzentriert das Gemisch. 2) 100 kg Stärke mischt man mit 20 kg Harzseife und fügt 6 kg Barythydrat hinzu, erwärmt, versetzt mit 4,5 kg Natriumsul-

fat und trocknet. 3) Einem Gemisch von 100 kg Stärke und 20 kg Harzseife setzt man erst 30 kg Wasserglas von 36° Bé (40 % Alkalisilikat) und nach erfolgter Erwärmung 12 kg Kalkhydrat zu und trocknet das Gemisch. Die Vorschrift No. 2 ist einigermaßen unverständlich, denn einmal fehlt eine Angabe über den Wasserzusatz, und ferner ist unklar weshalb man das teuere Baryumhydrat verwenden soll, wenn man mit Kalziumhydrat den gewünschten Zweck zu erreichen vermag.

b) Das Dextrin. Man gewinnt es meistens durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke in der Wärme oder durch Rösten der Stärke bei einer 220° nicht übersteigenden Temperatur. Dextrin aus Weizen- und Maisstärke ist fast geruchlos, solches aus Kartoffelstärke riecht häufig unangenehm gurkenartig. Die käuflichen Dextrinsorten hinterlassen bei der Behandlung mit kaltem Wasser einen Rückstand, der aus Stärke, Stärkehüllen und verunreinigenden Fremdstoffen besteht, in heißem Wasser sind sie — abgesehen von ihrem meistens sehr geringen Gehalt an wasserunlöslichen Fremdstoffen — leicht löslich.

An Vorschriften zur Herstellung von Dextrin-Klebstoffen ist kein Mangel. Ein Gemisch von 80 g Dextrin und 20 g Kalziumnitrat ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und liefert, in 100 ccm Wasser gelöst, ein vorzügliches Klebmittel. Andere Vorschriften führen Borax oder schwefelsaure Tonerde als Verflüssigungsmittel an. Zur Herstellung von Etikettenleim mischt man 50 Tl. gelblichen mit 14 Tl. weißen Dextrins, verarbeitet dieses Gemisch mit 32. Tl. Wasser zu einem dicken Brei, der im Wasserbade in einem emaillierten Kessel bis zur völligen Lösung des Dextrins erhitzt wird. Dann setzt man 1,5 Tl. Borsäure und 3,5 Tl. Schwefligsäurelösung von 7° Bé unter Umrühren hinzu und füllt die Masse in Standfässer. Nach 6 bis 8tägiger Lagerzeit besitzt der Leim die gewünschte Konsistenz. Als Packleim bezeichnet man eine konzentrierte, mit Borax versetzte Lösung von gelbem Dextrin. — Einen Ersatzstoff für arabisches Gummi stellt man her durch langsames Trocknen von mit Wasser angeteigtem Dextrin auf kupfernen Blechen bei einer Temperatur von 110 bis 150° C.

c) Die Zellulose. Hieher gehören die Sichel'schen Holzleime (D.R.P. 319012 und 344739), die aus den Xanthogenaten schwach abgebauter Kohlenstoffhydrate, besonders der hydrolysierten oder oxydierten Zellulose oder Stärke bestehen (vergl. oben S. 157 unter a). Laut D. R. P. 344739, Zusatz zu 319012 werden dem Holzleime auf 80 Teile Natronhydrat 76 Teile Schwefelkohlenstoff zugesetzt, um eine schädliche Einwirkung dieser beiden Chemikalien auf den Leim zu verhüten (Chem. Zentralbl. 1922, II, 210). — Zellu-

losexanthogenat, Stärke, Dextrin, Hefe benutzt auch G. Hildenbrandt (D.R.P. 311557) zur Herstellung von Klebstoffen, indem er die genannten Substanzen mit Alkalisalzen von Phenolen erhitzt. Beispielsweise fügt man einer konzentrierten Lösung von 100 Teilen Natriumzellulosexanthogenat eine konzentrierte Lösung von 10 bis 20 Teilen Phenolnatrium und 2 bis 3 Teile Alkali zu und erwärmt das Gemisch auf 100 bis 120 °C, bis eine durchsichtige Masse entstanden ist. Nun leitet man zur Karbonatisierung des Alkali Kohlensäure ein oder fügt eine genügende Menge Alkalibikarbonat hinzu und dampft bis zur Syrupdicke ein. Die Klebkraft des Präparates läßt sich durch Zusatz kleiner Mengen Wasserstoffsuperoxyd, Kalzium-, Magnesium- oder Aluminiumoxydhydrat oder Einblasen von Luft noch erhöhen. — Als Appreturmittel für Gewebe und zur Papierleimung soll ein kleisterartiges Klebemittel der Veredlungsgesellschaft für Nahrungs- und Futtermittel (D.R.P. 315536) dienen, das man durch Neutralisieren der beim Aufschließen von Stroh mittels Alkalilauge erhaltenen Ablauge mittels anorganischer oder organischer Säuren als Niederschlag erhält. — H. Werner-Gera (D.R.P. 327377) mischt Sägemehl mit Wasser und Bakterienkulturen und verteilt den entstehenden Brei z. T. auf mehrere mit einer Mischung von Wasser, Sägespänen, Kaseïn und einer Abkochung von Tangpflanzen beschickte Gefäße. Nach mehrmaliger Teilung und Vereinigung mit dem ursprünglichen Ansatze trennt man schließlich den flüssigen Teil vom Bodensatze. Durch wasserentziehende Mittel wird der erstere gehärtet und konzentriert, bzw. nur gehärtet. — Der Erfinder scheint auch gedacht zu haben, wer vieles bringt, wird jedem etwas bringen.

W. Kling, Chemische Fabrik (D.R.P. 335918) behandelt zur Herstellung eines Kaltleimes zerkleinertes Papier mit Natronwasserglas. Beispielsweise wird das Papier mit der doppelten Menge 20prozentigen Wasserglases unter einem Druck von mehreren Atmosphären aufgeweicht und bei Siedetemperatur geknetet und zermahlen. 50 kg der so erhaltenen breiigen Masse werden dann mit 30 kg 40prozentigen Wasserglases und 20 kg Kreidepulver im Rührwerke während ca. 8 Stunden zu einer teigartigen Masse gemischt, die nach Passierung eines Siebes gebrauchsfertig ist oder noch mit Wasserglaslösung, bezw. Wasser verdünnt werden kann.

d) Das Zelluloid. Viele Derivate der Zellulose liefern viskose Lösungen von ausgesprochenem Klebevermögen, so daß sie in mannigfaltiger Form, allein oder gemischt mit andern Stoffen ähnlichen Charakters als Klebemittel Verwendung finden. Kollodium, z. B. ist eine Auflösung

von Schießbaumwolle (nitrierter Baumwolle) in Aether-Alkohol (3 : 1), die zu einem dünnen, durchsichtigen, in Wasser unlöslichen Häutchen eintrocknet und zur Erhöhung der Elastizität und Geschmeidigkeit des Häutchens häufig mit einigen Prozenten Rizinusöl versetzt wird. Zelluloidlösungen werden allerdings im allgemeinen mehr zu Lackierungs- als zu Klebzwecken benutzt. Eine ähnliche Verwendung wie die Zelluloidabfälle finden die Abfälle der mit den Namen Zellit und Zellon belegten Azetylierungsprodukte der Zellulose.

e) Sulfitzellstoffablauge. Diese besitzt infolge ihres Gehaltes an kolloidalen Bestandteilen klebende Eigenschaft und findet daher als wohlfeiles Kleb- und Bindemittel Verwendung. Durch Eindampfen gewinnt man daraus das sog. Zellpech, das in Wasser löslich ist und als Brikettierungsmittel viel benutzt wird. Mitscherlich hat aus der Ablauge den zur Papierleimung dienenden sog. Gerbleim hergestellt. R. König teilt folgende Vorschriften zur Bereitung von Klebmitteln mit: 450 kg Ablauge von 33° Bé verrührt man mit einer aus 10 kg Kalkhydrat und 100 kg Wasser hergestellten Kalkmilch und mischt dann allmählich mit 40 kg. gebrannter Magnesia; ferner: 90 kg Ablauge verrührt man mit einer aus 10 kg Kalkhydrat und 70 kg Wasser bereiteten Kalkmilch und erwärmt das Gemisch unter Rühren etwa Dreiviertelstunde. Aehnliche, ausnahmslos den Eindruck der Unzulänglichkeit erweckende Vorschriften gibt es in Fülle.

In neuerer Zeit haben sich zahlreiche berufene und unberufene Erfinder — vorwiegend letztere — diesem, anscheinend dankbaren Gebiete zugewandt.

M. Sarason (D.R.P. 316080) sucht Klebstoffe und Zellstoffablauge durch einen Zusatz von Süßholzextrakt zu verbessern. — K. Hüttenes (D.R.P. 316234) versetzt zur Gewinnung eines hellfarbigen Klebemittels rohe Zellstoffablauge mit Bleizucker und dampft ein. — S. Schwerin (D. R. P. 316719) setzt einem Gemische von Leimlösung und Sulfitablauge unter Erhitzen Mineralöl und Talkum zu emulgiert das Gemenge mittels essigsaurer Tonerde und führt die schleimige Masse durch Verdünnen mit Salmiakgeist (Ammoniaklösung) in den streichfähigen Zustand über. — M. Claß (D. R.P. 322688) gewinnt dextrinartige Stoffe aus Zellstoffablauge, indem er diese unter 100° C mit sauern schwefelsauern Salzen und einem Salze der Sulfoxylsäure behandelt. — Die Berliner Dextrin-Fabrik, Otto Kutzner (D. R.P. 334483 mischt der flüssigen oder bis zur Trockne eingedampften Zellstoffablauge gebrannten Gips zu oder dampft damit ein, und zwar etwa 10 %. Die dadurch erhaltene gummiartige Masse soll große Klebkraft zeigen.

Ferner behandelt sie (D.R.P. 334870) die Zellstoffablaugen mit organischen Basen (Anilin), Aldehyden und Säuren; beispielsweise setzt sie der auf ca. 34° Bé eingedickten Ablauge 1 bis 2 % Anilin, 1 bis 3 % Formaldehyd und 1 bis 3 % Salzsäure von 20° Bé zu. Es entsteht dann ein zähflüssiges, stark klebendes Produkt. (Chem. Techn. Uebersicht 1921, 216). — L. Stein (D.R.P. 343954) mischt die auf 34 bis 37° Bé eingedickte Zellstoffablauge mit einer Lösung von Harz, Oel usw. in Benzol, Benzin usw., um sie emulgierbar zu machen. Aus 9 Tl. Dicklauge und 1 Tl. Harz-Benzinlösung wird ein guter Klebstoff, aus 9 Tl. Dicklauge und 1 Tl. Oel-Benzollösung eine aufgehellte Appreturmasse erhalten. — Cappenberg & Co. (D.R.P. 336630) bleichen gereinigte, säurefreie Zellstoffablauge von mindestens 32° Bé mit Sulfiten und vermischen sie dann mit Magnesia, Kieselkreide, Kaolin oder anderen ähnlichen Stoffen. O. H. Matzdorff empfiehlt zur Herstellung eines Klebstoffes die von Gips befreite und mit Soda oder Kalkhydrat neutralisierte Zellstoffablauge einzudampfen. (Chem. Zentralblatt 1921, S. 78). — Endlich sei noch ein von H. P. Kaufmann patentiertes Verfahren zur Erzeugung von Klebmitteln aus Zellstoffablauge erwähnt (D.R.P. 353570, Zusatz-Patent zu 3521138). Großes Vertrauen vermag man zu den meisten dieser mehr oder minder einen dilettantenhaften Eindruck erweckenden Erfindungen schlechterdings nicht zu fassen.

f) Der Eiweiß-, Hefe- und Kleberleim. Frisches Hühnereiweiß besitzt ein vorzügliches Klebevermögen und eignet sich z. B. zum Befestigen von Papier auf Glas. Zur Beseitigung der Zellhäutchen schlägt man das Eiweiß zunächst zu Schaum, läßt diesen zerfließen und benutzt die so erhaltene Flüssigkeit als Klebemittel. Das „Ei-Albumin" des Handels ist in Wasser löslich, man wendet es meistens im Gemisch mit Kaseïn, Dextrin, arabischem Gummi usw. an.

Hefe und Hefeabfälle finden ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, als Kleb- und Anstreichmittel Verwendung (vergl. D.R.P. 244443). H. Küchle (D.R.P. 264291) setzt dem aus Hefe und Kühlschifftrub bestehenden Brei zur Haltbarmachung und um das störende Schäumen beim Eindampfen im Vakuum zu verhüten, Schwefligsäurelösung zu. Man erhält dann ein nicht nachgärendes, homogen bleibendes, langsam trocknendes Klebemittel. Die gleiche Wirkung bringen Bisulfit, Phenol, Borsäure, Superoxyde usw. hervor. Bemerkt sei, daß Hefe 53 %, Kühlschifftrub 82 % Eiweiß enthält. Gemäß dem D.R.P. 308754 des nämlichen Erfinders soll man die Hefe ohne Zusatz gärungshemmender Stoffe mit Melasse vermischen, das Gemisch vergären las-

sen und in luftverdünntem Raume eindicken. V. Valles (Engl. Pat. 14844/1918) gibt folgende Vorschrift: Man löst in 100 l Wasser 20 kg Hefe, 5 kg Dextrin, 2 kg Alaun, 2 kg Borax, 2 kg Gelatine, 5 kg Korkmehl, 2 kg arabisches Gummi, 1/4 kg Wintergrünöl und 2 kg Salzsäure, kocht das Gemisch 3 Minuten und fügt einen Kleister von 10 kg Stärke hinzu. Der Erfinder scheint der Ansicht zu sein, daß die Vereinigung fast sämtlicher, in Wasser löslicher Klebstoffe — das Kaseïn ist ihm entgangen — am ehesten Erfolg verspreche.

Teigt man Weizenmehl mit Wasser an und knetet den Teig unter fließendem Wasser aus, so hinterbleibt eine zähe, klebrige, aus Eiweiß (Gliadin und Glutenin) bestehende Masse, der sog. „Kleber". Man gewinnt ihn als Nebenprodukt bei der Stärkefabrikation. Frischer Kleber löst sich sehr leicht schon in der Kälte in sehr verdünnten Säuren oder Alkalien unter Abscheidung geringer Mengen Stärke, Fett und Kleie. Auch durch mehrtägige Gärung bei schwach erhöhter Temperatur wird der Kleber wasserlöslich. Man streicht ihn, sobald er dünnflüssig geworden ist, auf mit Oel eingeriebene Bleche und trocknet im luftverdünnten Raume. Der in Form dünner Blättchen erhaltene trockene Kleber kommt als „Wiener Leim" (Wiener Papp, Schusterpapp) in den Handel.

g) Kaseïnleim. Das in Wasser unlösliche Kaseïn wird durch Alkalien und alkalisch reagierende Chemikalien (Natronlauge, Ammoniak, Borax usw.) in Lösungen von hoher Klebkraft umgewandelt. Der gewöhnliche Kaseïnleim des Handels wird beispielsweise aus 25 Tl. Kaseïn, 70 Tl. Wasser und 5 Tl. 2prozentiger Natronlauge hergestellt; als Konservierungsmittel setzt man Phenol, Salol, Thymol, Natriumsalizylat usw. zu. Andere Vorschriften lauten: 20 Tl. Kaseïn, 77 Tl. Wasser, 3 Tl. Natriumkarbonat (wasserfrei), oder 20 Tl. Kaseïn, 80 Tl. Wasser, 2 bis 3 Tl. Borax, oder 20 Tl. Kaseïn, 16 Tl. 20prozentige Ammoniaklösung (Salmiakgeist), 65 Tl. Wasser. Solche Kaseïnleime sollen als Schusterpappersatz oder Brandsohlenzement dienen; man gibt ihnen auch Zusätze von gelöschtem Kalk oder Wasserglas.

Zur Herstellung von Kasein-Harzleim läst man 100 Gramm Kaseïn längere Zeit in kaltem Wasser quellen, setzt unter Erwärmen und Rühren 6 g Kolophoniumpulver in kleinen Anteilen hinzu und erhitzt unter stetem Rühren weiter, bis eine schleimige Flüssigkeit entstanden ist. Durch Zusatz von alkalisch reagierenden Stoffen wird dann eine kolloidale Lösung erzielt, die nach Passierung eines Siebes bis zur gewünschten Konzentration eingedampft wird. Auf dieses Verfahren hat Bernstein s. Zt ein Patent erhalten. D.R.P. 270200).

Auch auf diesem Gebiete haben sich neuerdings zahlreiche Erfinder betätigt, deren Vorschriften in folgenden kurz wiedergegeben seien. A. U. Messmer (Usamerik. Pat. 1373518) empfiehlt ein Gemisch von Kaseïn, Natriumphosphat, Kalkhydrat, Kochsalz, Harz und Oel (Chem. Zentralbl. 1921, IV., 45). — Die Leim-Industrie A.G. stellt einen wasserbeständigen Kaseïnleim her, indem sie dem aus Kaseïn, Kalk und einem Alkalisalze bestehenden Gemische 1.5 % Bariumsuperoxyd zusetzt (D.R.P. 345684 Chemisches Zentralbl. 1922, II, 394). — L. Knorr (Engl. Pat. 1482216/1920) empfiehlt ein Gemisch aus 53 Teilen einer mit Kaseïn, Blutalbumin oder Glutin salzbildenden Proteïnverbindung — Herr, dunkel ist der Rede Sinn! —, 15 Teile Kalkhydrat und 32 Tl. Natriumphosphat, das im getrockneten und gepulverten Zustande mit Wasser zu einem flüssigen, nach dem Trocknen „wasserfest" werdenden Leime angemacht wird (Chem. Techn. Uebersicht. 1921, 308). — Cl. Roy und H. Léon (Engl. Pat. 131400) stellen einen wasserlöslichen Leim aus Kaseïn, Kalk und einem die einzelnen Teilchen der festen Masse umhüllenden, nicht trocknenden Oele (Rizinusöl) her. Wieso man ein solches Gemisch als wasserlöslich bezeichnen kann, ist unverständlich. — Die Firma Luftfahrzeugbau Schütte-Lanz (D.R.Patent 309423) macht mit Formaldehyd imprägnierte Holzgegenstände dadurch geeignet, mittels Kaseïnleim verleimt zu werden, daß sie den Formaldehyd durch ein alkalisches Oxydationsmittel (z. B. ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung) zerstört. Formaldehyd wirkt nämlich schnell gerbend auf Kaseïnleim, so daß er rascher erhärtet, als das Abbinden erfolgt. — H. V. Dunham (Engl. P. 164604) löst Kaseïn in der wässerigen Lösung eines borfluorwasserstoffsaueren Salzes zur Erzeugung eines Klebmittels (Chem. Zentralbl. 1921, IV, 728). — Die Società di Exportazione Polenghi-Lombardo und E. Soncini fügen der der Milchsäuregärung überlassenen Magermilch, sobald deren Säuregehalt einen gewissen Grad erreicht hat, bei 40 °C Lab hinzu. Der so erhaltene Klebstoff soll sich zur Herstellung von Glanz- und Buntpapier, zur Papierleimung und zum Appretieren eigenen (D.R.P. 327123). — A. Karm (D.R.P. 326457) stellt einen Klebstoff für die Schuhindustrie her durch Lösen von 100 Tl. Blutalbumin in 70 Tl. Wasser und Zusatz eines Desinfektionsmittels (z. B. B. Naftol) (D.R.P. 326457). — Die Firma Luftfahrzeugbau Schütte-Lanz versetzt zur Herstellung eines kältebeständigen Blutleimes frisches fibrinhaltiges Blut mit Oxalsäure oder Natriumzitrat, trocknet bei niederer Temperatur und löst den Rückstand in Wasser (Franz. Pat. 518431) (Chem. Zentralbl. 1921, IV, 361). — Nach dem Franz. Pat. 493891 soll man zur

Herstellung eines Kaseïnleimes ein nicht trocknendes fettes oder mineralisches Oel und Kampfer zu einer homogenen Masse verreiben, der man Kaseïn Bariumsulfat, Kalk und Soda zumischt.

h) Das Gummi. Von den zahlreichen, als Ausschwitzungsprodukte der Pflanzen zum Zwecke des Wundenverschlusses anzusehenden Gummiarten kommen in erster Linie das arabische Gummi (Akaziengummi) und Tragant (Astragalusgummi) als Klebestoffe in Betracht. Das arabische Gummi gilt als bestes aller Verdickungsmittel, doch läßt sich ein solches allgemeines Werturteil kaum fällen, da es stets auf den Verwendungszweck ankommt. Solange das arabische Gummi verhältnismäßig wohlfeil war, wurde es auch mit Vorliebe andern Klebstoffen, wie Dextrin, Kleberleim usw. zugesetzt. So bestand z. B. ein Klebstoff zum Einkleben des Gummizuges zwischen das Leder und den Futterstoff der Schuhe nach J. Bruder's Vorschrift (Oester. Pat. 4407) aus einem Gemische von 5 % arabischem Gummi, je 10 % Kleberleim und Stärkemehl, 75 % Dextrin. Diesem Gemische wurde soviel Wasser zugesetzt, daß man eine dickflüssige, zähe Masse erhielt. — Ein fester Klebstoff in Plattenform wird nach dem D.R.P. 149550 dadurch erhalten, daß arabisches Gummi und Dextrin mit Zucker oder dergl. in Pulverform trocken gemischt und das Gemisch durch Preßarbeit geformt wird. — Ein Klebstoff für Maler und Buchbinder, für Tapetendruck, zum Kleben auf Glas und Metall wird nach D.R.P. 219651 durch Mischen von 50 Tl. arabischen Gummis, 25 Tl. Dextrin, 15 Tl. Zucker, 5 Tl. Weizenmehl, 3 Tl. Magnesiumsulfat und 2 Tl. Tragantgummi — alles in Pulverform — hergestellt. — H. V. Dunham löst zur Herstellung eines trocknen, löslichen, als Verdickungs- Kleb- oder Appreturmittel dienenden Erzeugnisses Karayagummi in alkalisiertem Wasser und dampft die Lösung ein. (Schweiz. Pat. 89405).

Das Tragantgummi ist nur zu einem geringen Teile in Wasser löslich, quillt in ihm auf und bildet mit heißem Wasser einen dicken Schleim, der an sich keine Klebkraft besitzt, aber zum Geschmeidigmachen von Klebstoffen, die eine spröde Klebschicht bilden, vorzüglich geeignet ist, eine also dem Glyzerin ähnliche Rolle spielt. Den in Wasser löslichen Anteil des Tragantgummis bezeichnet man als Pflanzenschleim, den in Wasser quellenden als Tragantin oder Bassorin. In Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,96) löst sich das Tragantgummi größtenteils. Zur Herstellung des als Tragantschleim bezeichneten Quellungsproduktes erhitzt man das Tragantgummi mit Wasser (ca. 70 g pro Liter) unter einem Druck von 1 bis 2 Atm.

Zum Aufkleben von Papieretiketten auf Wachstuch und

dergl. soll ein aus Tragant und andern Klebstoffen nach folgender Vorschrift bereitetes Gemisch dienen: Man stellt zunächst einen aus 5 Tl. Tragant und 50 Tl. Wasser bestehenden Tragantschleim her, mischt ihn mit 12 Tl. Stärkemehl und 3 Tl. Dextrin, setzt 50 Tl. kochendes Wasser zur Verkleisterung der Stärke und schließlich zum Geschmeidigmachen und zur Konservierung 1 Tl. Glyzerin und 1 Tl. Salizylsäure hinzu. — Zur Faßverleimung wird oder wurde ein als „Naturgummi" bezeichnetes Pflanzenprodukt benutzt, über dessen Gewinnungsweise anscheinend wenig bekannt geworden ist.

i) Der Kautschuk (Guttapercha). Diese aus dem Milchsafte verschiedener tropischer Pflanzen gewonnenen, überaus brauchbaren und wertvollen Produkte geben, mit Benzin, Benzol, Solventnafta, Tetrachlor- und Schwefelkohlenstoff, Trichloräthylen, Dekalin usw. behandelt, viskose, klebrige Flüssigkeiten, kolloidale Lösungen, die wegen ihres Haftvermögens an Flächen vielfache Verwendung zur Herstellung von Klebmitteln finden.

A. A. Crozier (Engl. Pat. 165572 und 165606) löst zur Herstellung von Klebmitteln zum Flicken von Gummischuhen und zur Befestigung von Gummisohlen auf Ledersohlen 1 Tl. entharzter Guttapercha oder Balata in 3 Tl. Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff. Was an dieser Erfindung patentfähig ist, läßt sich nicht erraten. — Nach dem Engl. Pat. 166731 Ph. Schidrowitz's wird ein Klebmittel erzeugt durch Mischen von Rohkautschuk, bezw. kautschukhaltigem Milchsafte mit Leim, Kaseïn, Stärke, Dextrin, Mehl, Glutin usw. — E. H. Holdinstein und F. Lee lösen zum Kleben von Sohlenleder 15 Tl. Venezuela-Balata und 20 Tl. Tumaca-Balata in 15 Tl. Solvent-Nafta (Engl. Pat. 163889). — E. Ch R. Marks (Engl. Pat. 134878) empfiehlt einen aus raffiniertem Asphalt, geblasenem (oxydiertem) Mineralöle, Guttapercha und Balata bestehenden Klebstoff.

k) Harze. Die Lösungen zahlreicher Harze und Balsame können als Klebmittel Verwendung finden, wenn der beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand hinsichtlich seiner Elastizität, Zähigkeit und Weichheit den an ein solches zu stellenden Anforderungen entspricht. Beispielsweise seien folgende Vorschriften mitgeteilt: 25 Tl. Schellack, 5 Tl. Kopaivabalsam werden in 70 Teilen denaturiertem Spiritus gelöst. — 70 Tl. weichen Manillakopals, 10 Tl. Elemiharz löst man unter schwachem Erwärmen in einem Gemische von 1 Tl. 50grädiger Kalilauge und 120 Tl. denaturierten Spiritus. — 17 Tl. Gallipot (rohes Fichtenharz) schmilzt man mit 1 Tl. Leinölfettsäure unter mässiger Erwärmung zusammen und setzt während des Erkaltens der Mischung 5 Tl. denaturierten Spiritus

zu. Diese Lösungen sollen zum Aufkleben von Papieretiketten auf lackierten Oberflächen dienen. — Als Klebmittel für Lederteile empfiehlt Matthes (D.R.P. 266468) eine durch Lösen von Kolophonium in Salmiakgeist und Benzin hergestellte Harzammoniakseife.

Zur Papierleimung verwendet K. Kieser Harz mit hydrierten Harzsäuren, indem er beispielsweise 100 kg Kolophonium mit hydrierten Harzsäuren grob zermahlt und portionsweise in eine heiße Lösung von 15 kg. wasserfreier Soda in 250 Liter Wasser einträgt. Die Masse wird gekocht, bis sie die charakteristische fadenziehende Beschaffenheit angenommen hat und dann mit heißem Wasser auf ein Gesamtgewicht von 600 kg verdünnt. Die Ausfällung des Harzes erfolgt in üblicher Weise mittels Tonerdesulfat oder Alaun.

Ueberaus zahlreich sind die zur Herstellung des Fliegenleimes gegebenen Vorschriften; hier eine kleine Blütenlese: 10 Tl. Kolophonium, 5 Tl. Fichtenharz, 7 Tl. Rüböl schmelzt man zusammen und setzt dann als Lockmittel Honig zu. 50 Tl. Kolophonium, 25 Tl. Rizinusöl schmelzt man zusammen und setzt während des Erkaltens der Masse 5 Tl. Glyzerin und 10 Tl. Honig zu. 30 Tl. Kolophonium, 20 Tl. Leinöl, 1 Tl. Bienenwachs, dann das Lockmittel usw.

l) Horn- und Haarstoff. Fr. Schmidt (D. R. Pat. 321382) erhitzt zur Herstellung eines Klebstoffes Hornsubstanz längere Zeit (3 Stunden) im Autoklaven auf eine Temperatur von 250°, eventl. unter Zusatz sauer oder alkalisch reagierender Salze. Hierzu können Klauen, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle usw. benutzt werden — H. Hiltner (D.R.P. 338488) gewinnt einen Klebstoff durch Lösen von Borstenabfällen in Alkalilauge, und Eindampfen der filtrierten Lösung (Chem. Zentralbl. 1921, IV. 472).

m) Seetang und andere oben nicht genannte Pflanzenstoffe. Durch Behandlung von Laminariaarten mit Sodalösung kann man schleimige, Alginsäure enthaltende Flüssigkeiten bereiten, die als Schlichte, Klebstoff, Schaum- und Emulsionbildner Verwendung finden. E. Gips trägt in 100 Tl. einer siedenden 10prozentigen Schwefelsäurelösung allmählich 50 Tl. eines Tang-Algengemisches mit ca. 50 % Trockensubstanz ein und erhitzt etwa 1 Stunde in offnen verbleiten Gefäßen oder 15 Minuten im Autoklaven unter einem Ueberdruck von 1 Atm. und setzt etwa 30 Tl. einer Kalilauge von 50° Bé bis zur schwach alkalischen Reaktion zu. Mit diesem Produkte lassen sich Bohr-Textil- und Walköle durch dessen inniges Vermischen mit der vierfachen Menge Mineralöl herstellen. Ferner kann das Produkt als Schaumbildner für Waschzwecke Verwen-

dung finden. — Das Norsk Tangsyndikat beseitigt die die Farbstoffe enthaltende Rinde der Stengel von Meeresalgen vor der auf bekannte Weise erfolgenden Klebstoffgewinnung. (Franz. Pat. 469191). — J. Stocker & F. Lehmann (D.R.P. 222513) lassen Essigsäure und Tannin auf Tanggallerte einwirken (Chemiker-Ztg. 1910, 327).

Zur Herstellung eines Klebstoffes aus Johannisbrotkernen werden gemäß D.R.P. 98135 die enthülsten Kerne mit Wasser bei einer 70 bis 80°C betragenden Temperatur ausgelaugt und der erhaltenen Flüssigkeit etwas Salzsäure und Mehl zugesetzt. Auch das nach D.R.P. 189515 bereitete „Tragasolgummi" wird aus Johannisbrotkernen gewonnen. Aus der Palmettopflanze, einer Zwergpalmenart, erhält man einen Klebstoff durch Dämpfen der Wurzelschnitzel, darauf folgendes Kochen mit Wasser und Konzentrieren der Flüssigkeit, die zur Verhütung einer Gärung mit etwas Essigsäure versetzt wird. (Oesterr. Pat. 277). — Eichelbaum (D.R.P. 96316) führt die, z. B. in Rübenschnitzeln vorhandene Metapektinsäure dadurch in lösliche Arabinsäure über, daß er die aus den Schnitzeln ausgelaugten Stoffe mit heißer Schwefligsäurelösung oder Lösungen von Bisulfiten unter Druck behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit gelatiniert bei Zusatz von Alkalien. — Marquardt und Schulz (D.R.P. 121422 und 122048) empfehlen, durch Behandlung der entzuckerten Rübenschnitzel mit verdünnten organischen Säuren (Ameisen-, Essig-, Oxal-, Wein- und Karbolsäure) die Metapektinsäure in lösliche, ein brauchbares Klebmittel liefernde Arabinsäure überzuführen. — H. Thoms und H. Michaelis (D.R.P. 309650) erhitzen die zerkleinerten Schalen der Lupinensamen mit Wasser oder sehr verdünnter Kalkmilch oder Lösungen von Kalksalzen allmählich bis zur Siedehitze und dicken den erhaltenen Auszug ein. Die erhaltene Klebstofflösung eignet sich als Ersatzstoff für Kleister und arabisches Gummi, als Schlichte für Garne und Webwaren, sowie zur Papierverleimung. Auch die Maiskolbenhülsen sind zur Gewinnung eines Klebstoffes herangezogen worden. Man erhitzt sie mit Wasser im Autoklaven bei 140 bis 160°C eine Stunde lang und unterwirft sie einer Preßung; die erhaltene Flüssigkeit engt man auf Syrupdicke ein.

Nach dem Usamerik. Pat. 1363836 wird zur Herstellung eines vegetabilischen Leimes Kakteensaft an der Luft bis zur Braunfärbung und Melassekonsistenz eingekocht. — Laut dem Engl. Pat. 153526 werden zu gleichen Zwecken Oelsamenrückstand, Hanfsamen oder Kaiserbohnen mit Erdalkali- oder Magnesiahydrat, Natriumfluorid, Natriumarsenat und zwecks Isolierung der Proteine mit verdünnter Aetzkalilösung behandelt.

n) Das Wasserglas. Als solches bezeichnet man die konzentrierten Lösungen von Kali- und Natronsilikat (Kali- und Natronwasserglas), die mehr zur Kittung als zum Kleben Verwendung finden, obzwar zwischen diesen beiden Manipulationen ja kein grundsätzlicher Unterschied besteht. W. Dahse (D.R.P. 318516) erhöht die Klebkraft von Wasserglas durch dessen Behandlung mit Lösungen von Zink- oder Kadmiumsalzen; Zinkchlorid erweist sich besonders geeignet hierzu. Die zunächst gallertartige, dann quellende Masse wird zu einer homogenen, leimartigen Flüssigkeit, die starke Bindekraft für Papier, Holz, Leder usw. zeigt. — A. Flexer will zur Herstellung eines Klebemittels aus Wasserglas dieses mit der Lösung eines Fettes oder Harzes in Alkohol vermischen.

o) Verschiedenes. Hermann S. Gerdes behandelt fein verteilte, mit Wasser aufgequollene Braunkohle mit Alkalilauge; sowohl die dadurch erhaltene kolloidale Lösung, wie auch der dicke Bodensatz lassen sich als Klebstoff benutzen (D.R.P. 324928). — H. Wallasch (D.R.P. 323665) bringt Formaldehyd und Dizyandiamid in Gegenwart von Schwefelsäure zur Kondensation; 1 Tl. Dizyandiamid und 2 Tl. 30prozentigen Formaldehyds geben einen flüssigen, der Lösung von arabischen Gummi gleichwertigen Klebstoff. Gemäß dem Zusatzpatent D.R.P. 325647 kann man auch ohne Kondensationsmittel das Ziel erreichen oder andere Mineralsäuren oder organische Säuren oder säureabspaltende oder wasserentziehende Salze verwenden. Ein seltsam unklares und umfassendes Zusatzpatent! — Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D.R.P. 337956) stellt Klebemittel her durch Verwendung der Kalk- oder Natronsalze der Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naftalinsulfosäure oder Kresolsulfosäure (Chem. Zentralbl. 1921, IV, 270). — Die Farbenfabriken vorm. Bayer&Co. (D.R.P. 317412) benutzen zum Verkleben geformter Gebilde aus Zellulosederivaten mit einander oder mit andern Stoffen Adipinsäureester oder deren Derivate. Zu gleichem Zwecke werden nach D.R.P. 322648 auch Ester oder Aether von Phenolen oder Naphtholen verwendet; so wird z. B. Aethylzellulose mit Naftolamyläther verklebt. — Geschmeidige, gegen heißes Wasser beständige Klebmittel stellt G. Hoffmann (D.R.P. 316604) dadurch her, daß er erhitzten Lösungen bekannter Klebmittel in wasserfreien organischen Lösungsmitteln wasserfreie Säuren und Erweichungsmittel beimischt und die erkalteten Gemische mit geringen Mengen eines Härtungsmittels, z. B. Formalin versetzt. Auch dieses Patent hat eine unklare und molluskenartigere Fassung, als im allgemeinen für zulässig gehalten wird.

Die obige Zusammenstellung zahlreicher, auf dem Gebiete der Klebstoffindustrie sich bewegender Erfindungen kann und soll natürlich nicht irgendwie den Anspruch auf Vollständigkeit erheben, aber sie gibt doch für diejenigen, die sich mit diesem vielumbuhlten und besonders von sog. Chemikanten, d. h. chemischen Dilettanten gerne behandelten Probleme beschäftigen, einen gewissen Ueberblick über die bislang erzielten, sehr beachtenswerten Erfolge, wenn auch die Zahl der wertlosen Vorschläge im Vergleiche zu der der wertvollen sehr groß ist.

E. Die Klebverfahren.

Zum Auftragen der Klebstoffe bedient man sich verschiedener Methoden, die hier nur kurz gestreift werden können. Das von alters her gebräuchliche „Anschmieren“ besteht in dem Bestreichen der zusammenzuklebenden Flächen mittels verschiedenartig geformter Pinsel und Bürsten. Ein anderes, als „Zoppen“ bezeichnetes Verfahren ist eine indirekte Art des Auftragens. Man bringt den Klebstoff möglichst gleichmäßig auf eine feste Fläche (Glas, Blech, Pappe, Marmor usw.) und entnimmt ihn von ihr durch Aufdrücken des Kleblings, den man dann auf den zu beklebenden Gegenstand befestigt. Bei diesem Verfahren läßt sich eine Beschmutzung des Kleblings viel leichter vermeiden, als bei dem „Anschmieren“, für die Möglichkeit, die Auftragfläche nach Bedarf erwärmen zu können, muß Sorge getragen werden.

Maschinelle Vorrichtungen zum Auftragen des Klebstoffes sind vielfach in Gebrauch. So benutzt man beispielsweise mit Preßluft betriebene Zerstäubungsapparate, nach Art der v. Dölm'schen Vorrichtung, mittels deren der Klebstoff auf den Klebling aufgespritzt wird, oder häufiger sog. Anleimmaschinen, mittels deren Papierbogen oder -bahnen mit einer völlig gleichmäßigen Klebstoffschicht überzogen werden. Genau abgedrehte und abgeschliffene Auftragwalzen, deren eine in den mit Klebstoff beschickten Trog eintaucht, führen die Klebflüssigkeit einem dicken rotierenden Metallzylinder zu, von dem sie auf die automatisch mittels Transportwalzen bewegte Papierbahn übertragen wird. Die Dicke der Klebstoffschicht läßt sich genau regeln. Abheber, spitze aus Messingblech hergestellte Zacken, trennen die mit Klebstoff überzogene Papierbahn von dem Metallzylinder. Durch die Benutzung solcher Anleimmaschinen, die wenig Raum, Kraft und Bedienung erfordern, vermag man bis zu 50% an Klebstoff zu sparen.

Zur Herstellung von Pappe durch Bekleben (Kaschieren) dienen besonders große Klebmaschinen, die meistens mit Trockenanlagen kombiniert sind. Auch das Aufkleben von Etiketten und Schildern auf Pakete, Glasflaschen, Konservenbüchsen, Schreibhefte usw., von Randstreifen auf Kartons, Zigarrenkisten und anderem Verpackungsmaterial geschieht im allgemeinen maschinell. Das Befestigen von Photographien, Zeichnungen, Kunstblättern usw. auf Untersatzbogen erfolgt neuerdings meistens nach dem Verfahren des sog. Trockenaufziehens. Den Klebstoff bringt man nämlich im voraus auf die Kleblinge und vereinigt diese dann durch trockene Hitze unter starkem Druck. Am zweckmäßigsten ist es, dünnes Seidenpapier mit dem Klebstoff zu tränken, im getrockneten Zustande zwischen die beiden Kleblinge zu bringen und dann die drei Blätter durch Pressen in der Wärme zusammenzuschweißen. Derartig aufgezogene Bilder bleiben völlig eben und glatt, selbst auf dünnsten Unterlagen, während bei der altgewohnten Art des Aufklebens die aufgezogenen Papierflächen sich krümmen. Nach dem D.R.P. 328359 empfiehlt es sich statt der Schellacklösung, die man bisher meistens für diesen Zweck anwandte, eine Lösung von Wasserglas oder Kaseïn zu benutzen, als deren Vorzüge die Wohlfeilheit, die gleichmäßigere Tränkung, die schnellere Trocknung und das Fortfallen der Feuergefährlichkeit angeführt werden.

In nachstehender Tabelle sind die von H. Wagner (Chem. Ztg. 1923, S. 249) auf qualitativem Wege ermittelten Eigenschaften wichtiger Klebstoffe übersichtlich zusammengestellt.

Bezeichnung des Klebstoffes	Konsistenz	Farbe	Reaktion	Verhalten eines Pinselanstriches auf Holzschliffpapier				Klebleistung			Einwirkung auf Eisengallustinte
				Verhalten beim Trocknen	Wirkung auf das Papier	Verhalten in feuchter Luft	Trockungsdauer Minut.	bei Papier auf Blech	bei Holz	bei Leinwand	
Amerik. Tischleim 50%	zähflüssig	gelblich trübe	sauer	glänzende, spröde Schicht	wirkt rollend	etwas klebrig	30	unbefriedigend	befriedigend	sehr gut	verwischt, färbt grünlich
Hautleim m. Natronhydrat behandelt, 25%	dünnflüssig	braun	alkalisch	eindringende, matte Schicht	nicht rollend, schlägt durch	klebrig	25	dto.	unbefriedigend	unbefriedigend	dto.
Hautleim mit Oxalsäure behandelt, 25%	dto.	dto.	sauer	glänzende, glatte, elastische Schicht	schwach rollend	etwas klebrig	20	dto.	dto.	ziemlich gut	dto.
Hautleim mit Chlorkalzium behandelt, 30%	dto.	dto.	neutral	dto.	ohne Wirkung	zerfließend	120	gut	dto.	unbefriedigend	keine
Kaseïnlösung mit Ammoniak behandelt, 25%	dickflüssig	milchig trübe	alkalisch	glänzende, etwas rissige, elastische Schicht	schwach rollend	trocken	25	sehr gut	sehr gut	sehr gut	färbt grünlich
Kaseïnlösung mit 10% Leinöl	Emulsion	gelb	dto. schwach	eindringende, matte, elast. Schicht	rollend, schlägt durch	dto.	20	dto.	unbefriedigend	unbefriedigend	verwischt, färbt grünlich
Kartoffelkleister 20%	klumpige Gallerte	weißlich durchscheinend	neutral	dto.	schwach rollend etw. durchschlg.	dto.	15	dto.	dto.	ziemlich gut	verwischt

Bezeichnung des Klebstoffes	Konsistenz	Farbe	Reaktion	Verhalten eines Pinselanstriches auf Holzschliffpapier				Klebleistung			Einwirkung auf Eisengallustinte
				Verhalten beim Trocknen	Wirkung auf das Papier	Verhalten in feuchter Luft	Trocknungsdauer Minut.	bei Papier auf Blech	bei Holz	bei Leinwand	
Kartoffelkleister mit Natronhydrat bereitet 20%	schleimige Gallerte	dto.	alkalisch, schwach	dto.	dto.	dto.	25	dto.	dto.	gut	verwischt färbt grünlich
Kartoffeldextrin gelb, 60%	dickflüssig	bräunlich	schwach, sauer	glänzende, rissige, elastische Schicht	schwach rollend	etwas klebrig	15	unbefriedigend	dto.	ziemlich gut	verwischt
Kartoffeldextrin weiß, 40%	salbenartig	weiß	dto.	eindr., matte, spröde, rissige Schicht	dto.	ziemlich trocken	12	dto.	dto.	unbefriedigend	dto.
Gummi arabicum Cordofan, 50%	zähflüssig	farblos	dto.	glänzende, rissige, sehr spröde, Schicht	dto.	dto.	15	dto.	dto.	ziemlich gut	keine
Stärkesyrup handelsüblich	dto.	dto.	dto.	glänzende, glatte, sehr elast. Schicht	nicht rollend	zerfließend	180	sehr gut	dto.	unbefriedigend	verwischt
Sulfitablauge ungereinigte Handelsware 60%	dickflüssig	dunkelbraun	sauer	dto.	dto.	klebrig	15	dto.	ziemlich befriedigend	sehr gut	färbt grünlich
Harzseife 20%	dto.	gelblich durchscheinend	alkalisch	eindringende, glatte, elast. Schicht	etw. rollend schlägt durch	trocken	35	unbefriedigend	unbefriedigend	unbefriedigend	verwischend u. zersetzend
Natronwasserglas, handelsüblich, 54%	flüssig	farblos	dto.	glänzende, spröde Schicht	nicht rollend, etwas durchschlagend	ziemlich trocken	20	sehr gut	befriedigend	ziemlich gut	zersetzend

Wenn es sich hier auch nicht um völlig sichergestellte, exakte Versuchsergebnisse handelt, so liefern diese Befunde doch wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung der Klebleistung, die die wichtigeren Klebmittel zeigen. Die an einen Holzleim zu stellenden Ansprüche vermögen sie sämtliche nicht zu befriedigen, doch kommt in dieser Hinsicht die Kaseïnlösung dem unbehandelten Hautleim ziemlich nahe.

V. Abschnitt.

Die Prüfung und Wertbestimmung des Leimes und der Gelatine, der Nebenprodukte und der Rohstoffe.

Die chemisch-technische Prüfung von Industrieerzeugnissen, oder, allgemeiner gesagt, von Handelswaren, verfolgt in erster Linie den Zweck, deren Gebrauchswert festzustellen, also zu ermitteln, ob sie den Anforderungen entsprechen, die man auf Grund allgemeiner oder besonderer Vereinbarungen an sie zu stellen berechtigt ist, und ob sie sich für die in Aussicht genommenen Verwendungszwecke eignen.

Demgemäß würde sich die Wertbestimmung des Leimes zu erstrecken haben auf die Ermittlung 1) der Klebkraft, 2) der Quellkraft, 3) der Gelatinierfähigkeit, 4) des Wassergehaltes, 5) des Aschengehaltes, 6) des Gehaltes an flüchtigen Säuren, insbesondere Schwefligsäure, 7) des Fettgehaltes, 8) des Schaumbildungsvermögens, 9) des Gehaltes an stinkenden, flüchtigen Zersetzungsstoffen. Dazu kommen dann noch einige, besonderen Zwecken dienenende Prüfungsverfahren.

Bei der Wertbestimmung der Gelatine kommen in erster Linie die Gelatinierfähigkeit und die Abwesenheit verunreinigender Fremdstoffe in Betracht; die Klebkraft spielt hier nur eine sehr untergeordnete Rolle. Grosses Gewicht legt man aber auf die Farbe, und die Folien-(Blatt)-Dicke, wie sie die in der Gewichtseinheit enthaltende Folienzahl zum Ausdruck bringt. In zweiter Linie sind die für die Wertbestimmung des Leimes geltenden Kriterien massgebend.

Bei den Nebenprodukten kommen je nach ihrem Verwendungszweck verschiedene Prüfungs- und Gehaltsbestimmungsmöglichkeiten in Betracht, die weiter unten eine mehr oder minder eingehende Besprechung finden sollen.

A. Die Wertbestimmung des Leims.

1. Die Bestimmung der Klebkraft.

In der Technik zählt man bei Festigkeitsberechnungen den Leim nicht zu den sogenannten Konstruktionsmaterialien, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, einwandfreie Zahlen für die Festigkeit einer aus Leim von bestimmten Eigenschaften hergestellten Klebfuge zu ermitteln. An Bemühungen, ein brauchbares Verfahren und eine geeignete Apparatur zur mittelbaren und unmittelbaren Bestimmung der Klebkraft ausfindig zu machen, hat es nicht gefehlt, aber ein befriedigender Erfolg ist ausgeblieben. Immerhin erscheint es geboten, die wichtigeren der in den letzten Jahrzehnten in Vorschlag gebrachten Verfahren und Apparate kurz zu schildern und zu besprechen.

a) Die mittelbare (chemische) Bestimmung der Klebkraft. Früher ging man von der Annahme aus, daß die Klebkraft, oder, wie man auch wohl sagt, die Ergiebigkeit des Leimes von seinem Gehalte an Glutin abhängig und diesem proportional sei. Wie oben (Seite 17) näher dargelegt, besteht eine solche Proportionalität keineswegs, es gibt vielmehr anscheinend ein optimales Verhältnis zwischen dem Gehalt an Glutin und dem an Glutose (Gelatose), bei dem die Klebkraft am größten ist. Daher haben für die Leimprüfung die älteren, die Bestimmung des Glutingehaltes bezweckenden Verfahren nur noch historisches Interesse, aber auch für die Prüfung der Gelatine kommen sie ihrer Unzuverlässigkeit wegen nicht in Betracht. Gräger (Dingl. Journal 126 Seite 124), Gantter, (Chemiker-Ztg. Rep. 1893, 232) und A. Müller (Ztschrf. f. angew. Chem. 1902 S. 482, 1237; 1903 Heft 17) haben die Bestimmung des Gehaltes an Glutin durch dessen Fällung mittels Tannin in Vorschlag gebracht, Stelling (Chem. Ztg. 1896 S. 461) hat Alkohol als Fällungsmittel benutzt, Noffat (Wagner's Jahresber. 1867 S. 672) glaubte einfach durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes einen Schluss auf den Glutingehalt und damit auf die Klebkraft des Leimes ziehen zu können. Alle diese Verfahren haben sich, wie bemerkt, als unbrauchbar erwiesen.

Einen Schritt weiter gingen Trotmann und Hackford, die durch Bestimmung 1) des gesamten Stickstoffgehaltes, 2) des Stickstoffgehaltes des durch Zinksulfat ausgefällten Glutinanteils und 3) des Stickstoffgehaltes des durch Brom fällbaren Glutoseanteiles ein Urteil über den Gebrauchswert des Leimes als Klebemittel zu gewinnen suchten.

Nach E. Schmidt's Vorschlag soll man den Glutingehalt durch Fällung mittels einer salpetersäurehaltigen Ammoniummolybdatlösung bestimmen und zwar versetzt man die Leimlösung zunächst mit einer neutralen Ammoniummolybdatlösung und fügt dann Salpetersäure hinzu (Chem. Ztg. 1910, S. 839). Dieses Verfahren bedarf übrigens noch weiterer Durcharbeitung.

b) Die unmittelbare (physikalische) Bestimmung der Klebkraft. Von den zahlreichen Verfahren, die diese Aufgabe zu lösen versuchen, seien die folgenden kurz besprochen.

Nach dem Verfahren, das in der ehemaligen königl. Artilleriewerkstätte in Spandau in Verwendung stand, versetzt man 250 gr Leim mit 500 gr Wasser und kocht die erhaltene Lösung im Dampfbade, bis $^2/_3$ des Wassers verdampft sind. Es geschieht das, um ein Urteil darüber zu ermöglichen, ob der zu prüfende Leim auch nach 60-stündigem Erwärmen im Dampfbade, wie das in der Werkstätte häufig vorkommt, noch die geforderte Klebkraft besitzt. Die Bestimmung der Klebkraft wird in folgender Weise vorgenommen:

Harte oder auch weiche Hölzer von 420 mm Länge und 40 × 40 mm Querschnitt werden in der Mitte der Länge durchschnitten, so dass 2 Teile von 210 mm Länge entstehen, die man mittels der zu prüfenden Leimlösung mit den durch den Schnitt gebildeten Hirnflächen wieder zusammenleimt. Man gewinnt so die Sicherheit, den Versuch mit zwei in Bezug auf Jahresringe, Porenbildung, als auch Aufsaugungsvermögen, gleichartigen Hölzern zur Ausführung zu bringen. Die so hergestellten Leimfugen zerbricht man dann, nachdem sie eine 72 stündige Lagerzeit in einem trockenen Raume bei Zimmertemperatur durchgemacht haben, unter Messung der dazu erforderlichen Kraft. Zu diesem Ende versieht man das zusammengeleimte Holzpaar in einem Abstande von 180 mm von der Leimfuge mit einem in der Mitte der Breite befindlichen Loche, durch das ein an seinem unteren Ende mit einem Haken versehenen Bolzen gesteckt wird. Man befestigt nun das Holzpaar mittels Schraubzwingen derart an einem Tische, dass die Fuge einen cm über dessen Rand hervorragt, hängt in den Haken des Bolzens eine Wagschale, belastet diese zunächst mit 25 Kilo und steigert diese Belastung von Minute zu Minute um 5 Kilo, bis der Bruch erfolgt. Je zwei Paare aus hartem und auch weichem Holze sollen dieser Probe unterworfen werden und man verlangt, dass die den Bruch herbeiführende Belastung durchschnittlich 70 Kilo betrage, wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass die Abweichungen vom Durchschnitte gering sind (Post, Chem.-techn. Analyse 2. Auflage S. 643).

In etwas modifizierter Form hat R. Kissling (Chem. Ztg. 1893 No. 41) dieses Verfahren zur Anwendung gebracht. 100 gr des zu prüfenden Leimes übergießt man in einem Becherglase mit 300 gr Wasser, läßt zur Aufquellung über Nacht stehen und schmilzt die Leimgallerte unter Bedeckung des Becherglases durch Erwärmen im Wasserbade auf 100°. Die beiden Hirnflächen des zusammenzuleimenden Holzpaares taucht man in die heisse Leimlösung ein, presst sie aufeinander und wischt die überschüssige Leimlösung mit einem nassen Lappen von der Umgebung der Leimfuge ab. Die Leimfuge wird zunächst 24 Stunden einem Druck von 10 Kg. ausgesetzt. Dann läßt man das Holzpaar noch 48 Stunden in einem trockenem Raume lagern und stellt hierauf den Zerbrechungsversuch in der oben geschilderten Weise an, wobei, um den Hebelarm der Kraft zu vergrössern, also den Betrag der zum Zerbrechen erforderlichen Belastung zu verringern, der Abstand des Angriffspunktes der Kraft von der Leimfuge auf 200 mm bemessen wurde. Die Belastung beginnt mit 5 Kilo und wird nach Verlauf je einer Minute um je 1 Kilo erhöht. Die auf 1 qcm verleimter Bleche bezogene Bruchfestigkeit f berechnet man nach der Formel $f = \frac{pl}{h^3}$ in der p das Belastungsgewicht, l die Länge des Hebelarmes, d. h. den Abstand des Angriffspunktes der Kraft von der Leimfuge, h die Höhe und Breite der verleimten Fläche bezeichnen. Bei den von R. Kissling angestellten Versuchen kamen 6 mit den Buchstaben a bis f (vergleiche die Tabelle nächste S.) bezeichnete Holzpaare zur Verwendung, die sorgfältig hergerichtet und mit sauber abgeschliffenen Hirnflächen versehen waren. Die Holzpaare wurden wiederholt benützt; die anhaftende Leimschicht beseitigte man nach dem Gebrauche durch Abwaschen mit heissem Wasser, trocknete die Hirnflächen durch Aufpressen von Fliesspapier und liess sie dann einige Tage im Versuchsraum lagern, ehe man sie wieder in Benützung nahm. Vor dem Abschleifen der Hirnflächen fand übrigens eine Sättigung der Poren mit Leimlösung statt, sodaß ein Eindringen der zu prüfenden Leimlösungen in die Holzporen gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Masse erfolgen konnte. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle (Seite 177) verzeichnet.

Ein Blick auf diese Zahlen lehrt, daß irgend welche Beziehungen in dem in der Bruchfestigkeit zum Ausdruck gekommenen Klebevermögen und dem Preise der untersuchten Leimsorten — es handelte sich natürlich um Vorkriegspreise — nicht bestehen, und daß ferner bei der Prüfung der nämlichen Leimsorte die Einzelversuche derartige Abweichungen von einander zeigen, dass sich aus ihnen Schlüsse auf den Gebrauchswert schlechterdings nicht

ziehen lassen. Bei den Lederleimsorten beträgt der Mittelwert aus sämtlichen Versuchen 157, bei den Mischleimsorten

Leimſorte	Laufende Nummer	Preis pro 100 kg in ℳ[1]	Versuch Nr. I	Holzpaar	Versuch Nr. II	Holzpaar	Versuch Nr. III	Holzpaar	Versuch Nr. IV	Holzpaar	Durchschnittszahl
Hautleim	1	92	165	a	120	b	135	a	225	b	161
	2	80	165	a	105	b	255	e	165	f	172
	3	55	150	a	135	b	120	e	135	d	135
	4	?	120	f	180	e	180	f	—	—	160
Miſchleim	5	60	135	e	135	f	105	e	135	f	128
	6	55	170	a	210	b	—	—	—	—	195
Knochenleim	7	50	165	e	195	f	—	—	—	—	180
	8	45	180	c	150	d	—	—	—	—	165
	9	44	120	c	195	d	105	c	105	d	131
	10	41	150	c	255	d	—	—	—	—	202

162, und bei den Knochenleimsorten 169. Für das sechste Holzpaar ergaben sich folgende Mittelwerte:

Holzpaar	a	b	c	d	e	f
	159	159	135	177	168	156 Kgr.

Bei Benützung des Holzpaares c ist also die zum Zerbrechen der Leimfuge erforderliche Kraft aussergewöhnlich gering gewesen, sodass man an die Ausmerzung dieser Versuchsergebnisse denken könnte. Dann würden aber die Durchschnittsziffern bei den niedrigpreisigen Knochenleimen noch höher ausfallen, denn bei diesen ist jenes Holzpaar vorwiegend benützt worden.

Will man trotz der grossen Abweichungen, die die Parallelversuche untereinander zeigen, den Ergebnissen doch eine gewisse Beweiskraft zugestehen, so kommt man zu dem überraschenden Resultate, dass der Knochenleim eine höhere Klebkraft, als der Mischleim und dieser wieder eine höhere als der Hautleim besitzt, und dass sich die Klebkraft den Preisen etwa umgekehrt proportional verhält. Als ganz ausgeschlossen kann man ein solches Verhältnis zwischen Preis und Klebkraft nicht bezeichnen, wenn man erwägt, dass bei der Preisbildung die dem Erzeuger völlig unbekannte Klebkraft seines Fabrikates gar keine Rolle spielt, dass vielmehr ganz andere Eigenschaften, wie Gelatinierungsvermögen bezw. Gallertfestigkeit, Quellungsvermögen, Gehalt an stinkenden Zersetzungsstoffen, Säuregehalt, Fettgehalt, Schaumbildungsvermögen usw. dafür massgebend sind, soweit sich

[1]) Vorkriegspreise.

diese Eigenschaften durch einfache Prüfungsverfahren ermitteln lassen, oder soweit man auf Grund langjähriger Erfahrung weiss, bezw. zu wissen glaubt, welchen der unter bestimmten Handelsnamen verkauften Leimsorten die gewünschten Eigenschaften zukommen und welchen nicht. Erwägt man ferner, dass bis zu einem gewissen Grade zwischen Gelatinierungsvermögen (Gallertfestigkeit) und Klebkraft ein gegensätzliches Verhältnis besteht, so wird man den aus obigen Versuchsergebnissen zu ziehenden Schluss, dass der niedrigpreisige Knochenleim dem hochpreisigen Lederleim an Klebkraft überlegen sei, nicht als undiskutabel bezeichnen dürfen. Man vergleiche hiezu die weiter unten wiedergegebenen im Materialprüfungsamte aufgestellten Leitsätze.

Uebrigens hat R. Kissling (Chem.-Ztg. 1889, S. 1667) auch einen anderen, durch Figur a bis c veranschaulichten Apparat zur Bestimmung der Klebekraft konstruiert, mittels

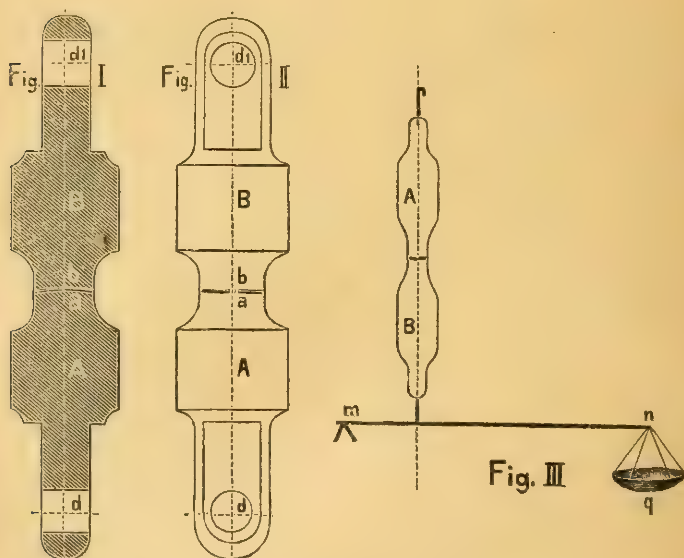


Fig. 21

dessen sich aber trotz der einfachen Handhabung ebenfalls keine unter gleichen regelbaren Versuchsbedingungen befriedigend übereinstimmende Ergebnisse erzielen liessen. Der durch Figur I und II in halber Grösse dargestellte Apparat besteht aus zwei massiven Zylindern A und B,

deren Form aus der Abbildung ersichtlich ist, d und d1 sind kreisförmige Bohrlöcher. Zylinder A ist bei a von einer schwach konvexen, B bei b von einer schwach konkaven Fläche begrenzt; beide Flächen sind sorgfältig aufeinander eingeschliffen. Der Flächeninhalt von der von a und b begrenzten Kugeloberfläche beträgt 1,8 qcm. Man taucht nun die Endflächen der beiden erwärmten Zylinder in die auf 100 Grad erhitzte Leimlösung (1 Teil Leim und 2 Teil Wasser) presst sie schnell aufeinander, schiebt die Zylinder in eine federnde starkwandige Metallhülse, die eine seitliche Verschiebung der zusammengeleimten Flächen verhindert und setzt mittels einer passend angeordneten Vorrichtung die Leimfuge zirka 12 Stunden (über Nacht) einem Drucke von 5 Kgr. aus. Hierauf ermittelt man das zur Trennung der beiden zusammengeleimten Flächen erforderliche Gewicht mittels der in Figur III schematisch angedeuteten Vorrichtung. Der Zylinder A ist frei beweglich aufgehängt. Zylinder B ist mit einem einarmigen Hebel mn, der an seinem Ende eine nach und nach mit Schrot zu belastende eiserne Schale trägt, verbunden. Auch diese Versuchsanordnung hat durchaus unbefriedigende Ergebnisse geliefert.

Von besonderem Interesse sind die im Materialprüfungsamte angestellten Versuche zur Bestimmung der Klebkraft des Leimes. Rotbuchene Holzpaare von bestimmter Abmessung wurden Hirnfläche auf Hirnfläche unter wechselnden Bedingungen zusammengeleimt, und zwar kamen Leimlösungen von verschiedenem Wassergehalte zur Anwendung, deren Flüssigkeitsgrad ermittelt wurde, um Beziehungen zwischen diesen und der mit den betreffenden Lösungen hergestellten Leimfugen aufzufinden. Bei gleichem 200% nicht übersteigenden Wassergehalte der Lösungen ist die Zugfestigkeit der Leimfuge um so geringer, je höher die Hölzer vorgewärmt sind und zwar kamen Vorwärmungstemperaturen von 20, 40 und 60 Grad zur Anwendung, bei 300% Wassergehalt wirkte das höhere Vorwärmen günstig. Mit wachsendem Wassergehalte der Lösung nimmt die Festigkeit der Leimfuge ab, jedoch nicht in geradem Verhältnis; zwischen 150 und 200% Wassergehalt tritt ein starker Festigkeitssturz ein, zwischen 200 und 300% ist die Abnahme wieder geringer. Die Höhe der Belastung, der die Leimfuge während des Trocknens ausgesetzt wird, ist bei Leimlösungen, deren Wassergehalt 100 bis 150% beträgt, ohne nennenswerten Einfluss auf die Festigkeit der Fuge. Bei höherem Wassergehalte nimmt die Festigkeit mit der Höhe der Belastung erheblich zu, besonders wenn die Hölzer vorgewärmt wurden. Der Flüssigkeitsgrad der Leimlösung und der Festigkeitsgrad der Fuge stehen nicht in geradem Verhältnis zu einander, die Abnahme des ersteren erfolgt viel

schneller, als die Zunahme des letzteren. Vorwärmung der Hölzer auf 40 Grad in trockener Luft und Verleimung mit einer Lösung von 150% Wassergehalt hat die besten Ergebnisse geliefert. Beträgt die Belastung 0,8 Kgr. pro qcm, so ist eine weitere Steigerung zwecklos. Im allgemeinen haben die besseren Handelssorten auch höhere Festigkeitszahlen ergeben. (Mitteilungen des Materialprüfungsamtes 36, 2, 1918, Chem. Zentralblatt 1918 II, 1097).

Neuere Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

1) Die Festigkeit der Hautleimfuge nimmt im gleichen Verhältnisse mit der Steigerung des Wasserzusatzes zur Leimlösung ab; bei den Knochenleimen besteht dieses geradlinige Verhältnis nicht.

2) Bei gleichem Wassergehalt ihrer Lösung sind die Hautleimsorten den Knochenleimsorten an Fugenfestigkeit überlegen, und zwar tritt diese Ueberlegenheit bei 200% Wassergehalt am stärksten hervor, sie beträgt hier 40%.

3) Bei den Hautleimen besteht eine gesetzmässige Beziehung zwischen Fugenfestigkeit und Viskosität der Lösung bei 70 Grad; das Verhältnis zwischen Leim- und Wassergehalt der Lösung ist dabei einflusslos.

4) Leimsorten gleicher Art (Haut- oder Knochenleime) zeigen bei gleicher Viskosität ihrer Lösungen die gleiche Fugenfestigkeit.

5) Zur Erzielung gleicher Fugenfestigkeit muss die Viskosität der Hautleimlösung um etwa 30% grösser sein, als die der Knochenleimlösung.

6) Die Ergiebigkeit, gemessen durch den zur Erzielung gleicher Fugenfestigkeit erforderlichen, bezw. zulässigen Wassergehalt ist bei den Hautleimsorten um 25% grösser, als bei den Knochenleimsorten.

7) Die Viskosität einer 15% Leim enthaltenden Lösung bei 35 Grad betrug 2,0 bis 4,5 Engler-Grade bei den Hautleimsorten, 1,5 bis 1,6 bei den Knochenleimsorten.

8) Die Fugenfestigkeit, dz, die 100 bis 300% Wasserzusatz enthaltende Lösungen von Hautleimsorten ergeben, steht im linearen Verhältnis zu den Viskositäten vs, der 15% Leim enthaltenden Lösungen bei 35 Grad, sodass man sie mit hinreichender Genauigkeit aus der Gleichung $dz = a.vs + b$ berechnen kann, wenn man die Konstante $a = 8$ und b der Reihe nach für die 100, 150, 200 und 300% Wasserzusatz enthaltenden Lösungen = 49, 36, 23 und 0 setzt.

9) Der Wasserzusatz w zur Erzielung einer bestimmten Fugenfestigkeit dz, also die „Ergiebigkeit“, berechnet

sich für Lederleim aus der Gleichung $w = \frac{1}{0.20}$ (8 . vs + 75 -- dz),

10) Für Knochenleim lassen sich solche Gleichungen nicht aufstellen, da die Viskositätsunterschiede bei ihnen zu gering sind.

11) Das Quellungsvermögen, d. h. die Wasseraufnahme bei der Quellung, ist bei den Lederleimsorten durchschnittlich grösser, als bei den Knochenleimsorten, doch ist ein scharfer Unterschied nicht nachweisbar. Für die Beurteilung der Ergiebigkeit lässt sich das Quellungsvermögen nicht als Maßstab benützen.

12) Die Fugenfestigkeit beim Verleimen von Langholz (Spiegelfläche) auf Langholz, erzielt mit der nämlichen Leimlösung, ist bei Buche und Esche annähernd gleich, bei Eiche und in noch höherem Maße bei Kiefer geringer.

13) Die höchste Fugenfestigkeit, die ohne Abspaltung von Holzteilen auf den verleimten Spiegelflächen erzielt worden sind, betragen bei Eiche 35 Kilo-qcm, bei Kiefer 27 Kilo-qcm. Die Verwendung von Leimlösungen mit so geringem Wassergehalte, dass sie eine grössere Fugenfestigkeit, als die angegebene, liefern, ist demnach bei Eiche und Kiefer unwirtschaftlich.

14) Langholz- (Spiegel-) Verleimungen lieferten bei Benutzung der nämlichen Leimlösungen höhere Fugenfestigkeitszahlen, als die Hirnholzverleimungen. Die berechneten Werte für den Wasserzusatz w liefern somit bei Verwendung einer Leimlösung von der Viskosität vs auch bei Langholzverleimungen mindestens die Fugenfestigkeit dz ausgedrückt in Kilogramm-qcm.

15) Die Gelatinierfähigkeit der Leimlösungen ist deren Wassergehalte bezw. Wasserzusatze nahezu proportional und demgemäss ist auch die Fugenfestigkeit umso geringer, je geringer die Gelatinierfähigkeit ist, doch lässt sich ein zuverlässiges Urteil über die Fugenfestigkeit, die eine Leimlösung liefert, aus ihrer Gelatinierfähigkeit nicht ableiten. Die angebliche Proportionalität zwischen Fugenfestigkeit und Gelatinierfähigkeit ist mit allen bisherigen Erfahrungen im Widerspruche.

16) Hautleimlösungen sind der Ansiedelung von Schimmelpilzen leichter ausgesetzt, als Knochenleimlösungen, verdünnte Lösungen schimmeln leichter als konzentriertere.

Das sind sicherlich interessante und bedeutsame Ergebnisse, aber man wird doch im Hinblick auf die bisherigen Erfahrungen über die Unzuverlässigkeit der bei der Prüfung der Leimfugenfestigkeit erhaltenen Ergebnisse gut tun, ihnen kein allzugrosses Vertrauen entgegenzubringen, zumal sie

zum Teil mit bislang als gültig betrachteten Anschauungen im Widerspruch stehen.

P. A. Houseman (Zeitschrift f. angew. Chemie 1918 No. 38, II, S. 142) hat Leim zur Vereinigung der Propellerschichten folgendermassen geprüft: Zwei Stück gradfaserigen Wallnussholzes, deren Maße 9 : 2 : 3/8 Zoll betrugen, wurden 24 Stunden bei 36 Grad getrocknet, aufgerauht und so verleimt, dass die Enden 2 Zoll überstanden; die geleimte Fläche betrug dann 4 Quadratzoll. Zur Herstellung der Leimlösung ließ man einen Teil Leim mit zwei Teilen Wasser 18 Stunden quellen, erhitzte die Gallerte auf 60 Grad und trug die Lösung bei dieser Temperatur auf. Das Holzpaar bezw. die Leimfuge wurde 48 Stunden einem mässigen Drucke ausgesetzt und nach weiteren 24 Stunden ermittelte man die Zerreissfestigkeit der Leimfuge. Ein zweites Holzpaar wurde vor Anstellung dieser Prüfung erst einem zweitägigen Erwärmen auf 45 Grad ausgesetzt. Auch J. F. Richter (Der Holzmarkt 36, No. 179, II. Beilage, No. 180 III. Beilage) hat sich mit der Prüfung des in der Flugzeugindustrie verwendeten Leimes beschäftigt. In Deutschland gibt man dem Kasein-Kalkleim den Vorzug, in Usamerika verwendet man vorwiegend Hautleim.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf die von M. Horn (Zeitschrift für die chem. Industrie 1881, 297) und von Falter & Sohn (Zeitschrift für angew. Chemie 1891, 460) zur Ermittlung der Bruch- und Zugfestigkeit von Leimfugen konstruierten Apparate kurz hingewiesen. Auch H. A. Gill hat mit zusammengeleimten Ahornhölzern Zerreissungsversuche angestellt und gefunden, dass zwischen Spannungswiderstand der Fuge, Viskosität und Erstarrungspunkt der Leimlösung keine Beziehungen bestehen. (Chem. Zentralblatt 1915 I 1025). Nach A. H. Bogue's Versuchen übt die Höhe des Druckes (vergl. oben) dem eine Leimfuge beim Trocknen ausgesetzt wird, einen wesentlichen Einfluss auf deren Festigkeit aus (Chem. Zentralblatt 1921 II, 1272).

Von anders gearteten Versuchsanordnungen zur Ermittlung der Klebkraft seien noch folgende erwähnt: Das von A. W. Cronquist und Chr. Setterberg angegebene Verfahren besteht darin, Streifen ungeleimten Papieres mit der zu prüfenden Leimlösung zu tränken, den überschüssigen Anteil durch Pressen zwischen Fliesspapier zu beseitigen und nach dem Trocknen der mit Leim imprägnierten Streifen deren Festigkeit durch Zerreissversuche mittels der Papierprüfungsmaschine zu ermitteln (Chem. Ztg. Reg. 1898, 283). Hanausek hat ein altes von Weidenbusch angegebenes Verfahren nachgeprüft und sehr befriedigende Ergebnisse erhalten. Völlig gleiche prismatische Gipsstängelchen von 9,2 cm Länge, 4 mm Querschnittseite (Dicke) und

1,7 gr Gewicht taucht man in die Lösung des zu prüfenden Leimes, nimmt sie nach 5 Minuten heraus und trocknet sie an der Luft, dann legt man sie auf einen wagrecht befestigten Eisenring, sodass sie gewissermassen dessen Durchmesser bilden und hängt in der Mitte des Stängelchens ein Schälchen auf, das allmählich zunehmend bis zum Bruche des Stängelchens belastet wird Die Versuchsergebnisse, denen gegenüber einige Bedenken nicht zu unterdrücken sind, führten zu dem Nachweise, dass sich die Klebkraft des Hautleimes zu der des Knochenleimes wie 1,5 : 1 verhält, und dass der aus Kalbsköpfen ersottene Leim der beste ist. (O. Lueger, Lex. der ges. Technik Band 6.) Endlich sei noch eines von G. Hopp vorgeschlagenen Verfahrens kurz gedacht, bei dem die Dehnbarkeit des Leimes, dessen Lösung man in polierte Eisenformen gegossen und dann hat trocknen lassen, mittels des Schopper'schen Zerreissapparates ermittelt wird. (Chem. Zentralblatt 1920, IV, 321.)

Die zahlreichen Versuche, ein Verfahren zur Ermittlung der Klebkraft ausfindig zu machen, lassen die Schwierigkeit dieser Aufgabe erkennen. Umsomehr überrascht die angeblich glatte Lösung seitens des Materialprüfungsamtes. Seltsam ist, dass nirgends davon die Rede ist, die Klebkraft des Leimes durch Einwirkung der Siedetemperatur zu erhöhen, also den Leim zu kochen, wie es in der Praxis geschieht.

2. Die Bestimmung der Quellkraft.

Die älteren Vorschriften zur Beurteilung dieser Eigenschaft des Leimes lauten dahin, dass man das Gewicht der Wassermenge bestimmen soll, die die Gewichtseinheit des Leimes unter festgelegten Versuchsbedingungen aufzunehmen, zu binden und festzuhalten vermag. Diese Prüfungsweise hat z. B. Schattenmann (Dingler's Journal 1845) bereits vor fast 80 Jahren zur Anwendung gebracht und ist zu dem Schlusse gekommen, dass zwischen der Güte des Leimes und der von ihm festgehaltenen maximalen Wassermenge keine Beziehungen bestehen.

Ein gleiches Urteil fällt R. Kissling (Chem. Ztg. 1893, No. 41) über dieses Prüfungsverfahren auf Grund der von ihm erzielten Ergebnisse. Die Versuchsanstellung war folgende: Die auf einem feinmaschigen Drahtnetze liegende Leimtafel lässt man völlig im Wasser untertauchen und verfolgt dann den Verlauf des Quellenvorgangs, indem man 24stündlich die Gewichtszunahme der Leimtafel bestimmt. Vor jeder Wägung lässt man das nicht festgehaltene Wasser von der auf einem schräg gestellten Drahtnetze ruhenden Tafel eine Viertelstunde

abtropfen. Die Versuchergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich: Die von 100 gr Leim festgehaltene Wassermenge in Grammen betrug

Leimforte	Laufende Nummer	Preis pro 100 kg in ℳ[1])	24	48	72	96	120	144	168	192	216 Stunden
Leder-	1	92	134	221	297	368	441	—	518	547	—
leim	2	90	174	—	340	400	436	477	490	—	—
dto.	3	80	218	332	448	525	—	657	679	703	723
Knochen-	4	43	168	262	335	368	—	452	424	—	—
leim	5	40	—	302	336	416	—	498	518	—	—

Bemerkt sei, dass die Wägungen so lange erfolgten, wie die Tafel noch ihren Zusammenhang bewahrte. Wie man sieht, lässt sich aus dem Quellenvermögen einer Leimsorte auf ihren Gebrauchswert nur in sehr beschränktem Maße schliessen. Man wird annehmen dürfen, dass ein grösseres Quellungsvermögen auch einer grösseren Gallertfestigkeit entspricht, obschon hierüber nichts Zuverlässiges bekannt ist. Das von Cadet empfohlene Verfahren die Gewichtszunahme zu bestimmen, die der Leim in feuchtgehaltener Luft erfährt, hat ebenfalls versagt.

3. Die Bestimmung der Gallertfestigkeit.

Gallertfestigkeit und Festigkeitsgrad einer Leimgallerte kann man entweder unmittelbar bestimmen, indem man den Widerstand misst, den die Gallerte einem auf sie wirkendem Drucke entgegensetzt, oder mittelbar durch Bestimmung des Schmelzpunktes der Gallerte.

a) Unmittelbare Bestimmung der Gallertfestigkeit. Schon vor 60 Jahren hat Lipowitz (Neue chem. techn. Untersuchungen Berlin 1861, 37) ein solches Verfahren ausgearbeitet. Man soll auf eine 10% (10 Teile Leim und 90 Teile Wasser) Leim enthaltende Gallerte eine Blechplatte aufsetzen und diese, bis sie einsinkt beschweren, natürlich unter genauer Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen. Die von Lipowitz erhaltenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung der Leimsorte	Breslauer Leim	Russischer Leim	Kölner Leim	Mühlhäuser Leim I	Mühlhäuser Leim II	Nördlinger Leim
Die zum Einsinken d. Platte erforderliche Belastung in g	1704	1446	1215	727	2875 ?	724
Preis d. Leimes pro 100 kg in ℳ[1]	162	138	134	92	80	102

[1]) Vorkriegspreise.

R. Kissling (Chem. Ztg. 1893, No. 41) hat folgendes Verfahren in Vorschlag gebracht: 100 gr Leim lässt man im bedeckten Becherglase über Nacht in 300 g destillierten Wassers aufquellen und bringt dann den Leim durch kurzes Erwärmen im Wasserbade in Lösung. Die hiebei verdampfende geringe Wassermenge ersetzt man. Bevor die durch Abkühlen der Leimlösung entstandene Gallerte auf ihre Festigkeit geprüft wird, soll sie zirka 20 Stunden einer Temperatur von annähernd 20 Grad und 4 Stunden einer solchen von genau 20 Grad ausgesetzt werden. Man lässt dann einen zugespitzten senkrecht geführten Aluminiumstab in die Gallerte einsinken, die Einsinkungsdauer gibt dann ein Mass für die Festigkeit der Gallerte. Die danach berechneten Verhältniszahlen der Gallertfestigkeit sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Leimsorte:	Lederleim				Mischleim		Knochenleim			
Laufende Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Preis pro 100 kg in M[1])	90	80	75	70	55	55	50	45	43	41
Verhältniszahlen der Gallertfestigkeit	50	25	100	100	0	3	5	2	22	24

Abgesehen von der, übrigens auch in ihren sonstigen Eigenschaften minderwertigen Leimsorte No. 2, besitzen demnach die Lederleimsorten eine erheblich grössere Gallertfestigkeit als die Misch- und Knochenleimsorten. Bemerkt sei noch, dass die vorgeschriebene Versuchstemperatur genau innegehalten werden muss, da schon sehr geringe Abweichungen die Gallertfestigkeit merklich beeinflussen.

Die Rheinischen Patentleim- und Gelatinewerke in Hamborn haben ebenfalls einen Apparat zur Bestimmung der Gallertfestigkeit konstruiert. Das in einem Gestell geführte Belastungsgewicht besteht aus einem gewölbten unteren Teil mit abgeflachtem Boden und einem mit Gradteilung versehenen Linial bezw. einer Schiene. Das Führungsgestell besteht aus einem breiten Ringe, der durch die Stäbe mit einer durchbrochenen Scheibe verbunden ist, in deren Mitte sich eine schneideartige Hülse befindet. Diese Hülse, die ebenfalls mit einer Gradteilung versehen ist, hat im Lichten den gleichen Querschnitt wie das Lineal des Belastungsgewichtes. Um ein möglichst genaues Ablesen der Gradteilungen zu erreichen, sind diese mit dem Noniusschieber ausgestattet. Man schiebt dann das Belastungsgewicht mit seinem Lineal in die Hülse des Führungsgestelles, setzt beide Teile auf die zu prüfende Gallerte und liest an der Teilung die während einer bestimmten Zeit erreichte Einsenkungstiefe ab. Natürlich sind auch hier die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen genau einzuhalten.

---

[1] Vorkriegspreise.

Das Materialprüfungsamt lässt ein glattes, oben verschlossenes Metallröhrchen von 11 mm Durchmesser unter gleichbleibendem (?) Druck, in die aus einem Teil Leim und vier Teilen Wasser hergestellte, auf 5 Grad abgekühlte Gallerte einsinken (Chem. Ztg. 1910, 51). Es ist nicht recht verständlich, weshalb man eine so tiefliegende Versuchstemperatur gewählt und nicht lieber den Leimgehalt der Gallerte erhöht hat.

J. Alexander (Chem. Ztg. 1905, 1282) lässt die Leimlösung in einem metallenen, die Form eines abgestumpften Kegels besitzenden Gefässe erkalten und belastet die Gallerte mit einem der Kegelform entsprechend gestalteten Gefäss, dessen Gewicht durch Schroteinfüllung allmählich erhöht wird. Sobald die Gallerte auf 1 cm zusammengedrückt ist, ertönt eine elektrische Klingel. Die Belastung des mit Schrot beschickten Gefässes gibt ein Mass für die Gallertfestigkeit.

b) Mittelbare Bestimmung der Gallertfestigkeit. Diese beruht 1) auf der Bestimmung des Schmelzpunktes der Leimgallerte und 2) auf der Bestimmung der Viskosität der Leimlösung.

Auch für diesen Zweck sind zahlreiche Vorschläge gemacht und Apparate erdacht worden und diese Methode zur Bestimmung der Gallertfestigkeit hat sich auch als die zuverlässigste erwiesen. Das von R. Kissling ausgebildete Verfahren hat sich besondere Anerkennung bei den Leimfabrikanten

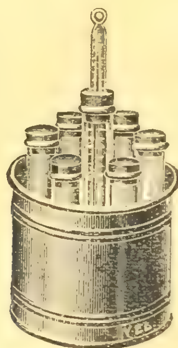


Fig. 22

errungen, es sei daher etwas ausführlicher geschildert. Man beschickt kleine Kölbchen mit 15 gr Leim und 30 gr Wasser, lässt 24 Stunden quellen, erwärmt die Kölbchen, nachdem man ihnen ein enges Steigrohr aufgesetzt hat, im Wasser-

bade auf 60 bis 70 Grad und bringt dann den Leim in Lösung, indem man um Schaumbildung möglichst zu vermeiden, die Kölbchen nicht vertikal sondern horizontal schüttelt, ihnen also eine kreisende Bewegung erteilt. Mit der auf 40 Grad abgekühlten Leimlösung beschickt man kleine zylindrische Glasgefässe von 65 mm Länge und genau 18 mm lichtem Durchmesser bis zu einem in halber Höhe angebrachten ringförmigen Markierungsstrich und stellt sie, nachdem man sie mit Korkstopfen verschlossen hat, in den durch Figur 22 veranschaulichten Behälter dessen Boden ein Metallsieb

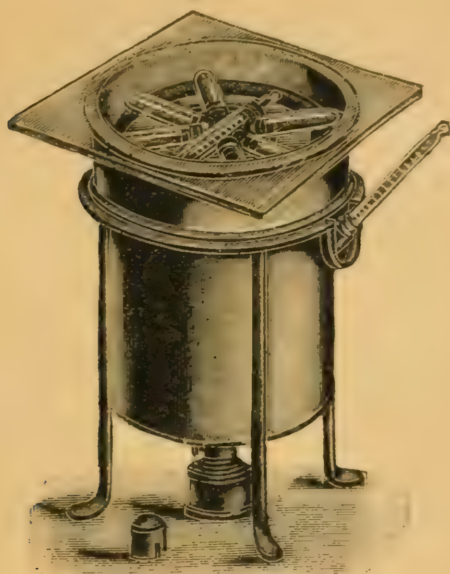


Fig. 23

bildet, über dem 2 mit je sieben Löchern versehene Zwischenböden angeordnet sind. In der Mitte dieses Behälters befindet sich ein mit der Lösung technischer Gelatine (1 : 2), also einer Gallerte von hohem Schmelzpunkt beschickter Zylinder, in dessen Inhalt ein Thermometer so eingesenkt ist, dass die Oberfläche der Gelatinegallerte sich 1 mm über der Quecksilberkugel befindet. Der Behälter, mit dem auf diese Weise in senkrechter Stellung fixierten Zylindern lässt man etwa fünf Stunden in kaltem Wasser stehen und legt sie dann in wagrechter Lage auf ein Messinggestell, das aus zwei konzentrisch angeordneten, mit halbkreisförmigen Ausschnitten versehenen, zwei cm breiten Ringen besteht.

Das so beschickte Messinggestell kommt dann in den Thermostaten (Fig. 23), einem 15 cm hohen, 20 cm im Durchmesser haltenden, bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit Wasser gefülltem Metallbehälter nebst einem deckelartig auf diesen passenden 5 cm höheren ringförmigen Gefässe, dessen Boden eine Asbestplatte bedeckt und auf das eine dicke Spiegelglasscheibe gelegt wird. Auf der Asbestplatte ruht das Gestell mit dem die zu prüfenden Leimgallerten enthaltenen Zylindern, die durch das auf einer Temperatur von genau 50 Grad gehaltene Wasser des Thermostaten langsam erwärmt werden. Als Schmelzpunkt gilt der Wärmgrad, bei dem die Oberfläche der Gallerte sich zu neigen beginnt.

Ein Vergleich der mittes dieses Verfahrens erhaltenen Versuchsergebnisse mit dem nach der Fels'schen Methode ermittelten Viskositätszahlen bietet folgendes Zahlenbild.

Laufende Nummer	I. Mischleimpulver		II. Knochenleimpulver		III. Mischleimtafeln		IV. Knochenleimtafeln		V. Lederleim	
	Viskosität	Schmz.-punkt	Viskosität	Schmz.-punkt	Viskosität	Schmz.-punkt	Viskosität	Schmz.-punkt	Viskosität	Schmz.-punkt
1	3.90	28.8	3.04	25.3	2.98	26.0	2.60	25.1	3.40	24.8
2	3.10	25.1	3.78	27.1	2.40	23 8	2.35	25.2	3.60	25.3
3	5.88	27.8	2.80	25.0	2.65	24.4	2.20	23.7	4.90	26.2
4	2.84	26.5	3.00	26.4	2.43	26.6	2.30	25.2	2.90	26.4
5	2.50	27.4	—	—	—	—	—	—	4.20	30.6
6	2.60	28.0	—	—	—	—	—	—	2.50	24.0
7	5.50	29.2	—	—	—	—	—	—	2.60	28.1
8	3.10	28.1	—	—	—	—	—	—	2.76	23.9
9	3.30	25.8	—	—	—	—	—	—	3.60	26.8
10	3.70	27.4	—	—	—	—	—	—	2.92	28.2
11	3.70	28.7	—	—	—	—	—	—	4.60	30.2
12	3.20	26.2	—	—	—	—	—	—	3.20	27.4
13	3.30	26.0	—	—	—	—	—	—	6.90	32.9
14	2.50	25.6	—	—	—	—	—	—	3.50	27.5

Wie nicht anders zu erwarten, sind die Beziehungen zwischen Viskosität und Schmelzpunkt zum mindesten sehr undeutlich. Bei den weitaus meisten dieser 42 Leimsorten sprechen Herstellungsweise und die sonstigen Eigenschaften dafür, dass die Bestimmung des Schmelzpunktes der Gallerte einen zuverlässigeren Masstab für die Beurteilung des Gebrauchswertes einer Leimsorte bildet, als die der Viskosität der Leimlösung. Einen einwandfreien Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen ist deshalb unmöglich, weil man über keine zum Vergleiche heranzuziehende exakte

Prüfungsmethode verfügt. Ueberdies mag noch darauf hingewiesen werden, dass die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Schmelzpunktzahlen verhältnismässig hoch sind. Man findet vielfach Misch- und Knochenleimsorten im Handel, deren Schmelzpunkt nur wenig über, ja nicht selten sogar erheblich unter 20 Grad liegt.

Der von V. Cambon konstruierte als Fusiometer bezeichnete Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Leimgallerte besteht aus einem, einige Zentimeter fassenden schwach konischen Messingtiegelchen, einem an einem Metallzylinderchen, einem am Stativ befestigten Thermometer und einem Wasserbade. Man setzt das Zylinderchen auf den Boden des Tiegels, giesst eine bestimmte Menge Leimlösung von bestimmtem Gehalt in letzteren und lässt die Lösung bei einer bestimmten Temperatur gelatinieren. Nach einer bestimmten Zeitdauer hängt man das mit dem Tiegel durch die Leimgallerte verbundene Zylinderchen an dem Stativ, das auch das Thermometer trägt, derart auf, dass das Tiegelchen und die Kugel des Thermometers sich im Wasserbade in gleichem, 4 cm betragenden Abstande vom Boden des Wasserbades befindet. Man steigert dann die Temperatur des Wasserbades in je drei Minuten um einen Grad. Sobald der Schmelzpunkt der Gallerte erreicht ist, schlägt das sich vom Zylinder lösende Tiegelchen auf den Boden des Wasserbades auf. In diesem Augenblicke liest man den Stand des Thermometers ab. Vergleichende Versuche haben gezeigt, dass dieses Verfahren sehr zuverlässige Ergebnisse liefert; die grösste Abweichung betrug 0,1 Grad.

L. E. Sheppard und S. Sweet (Chem. Zentralblatt 1921 IV, 470; Journal. Jnd. and Engin. Chem. 13, Seite 423) lassen zur Bestimmung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes von Leimlösungen bezw. Leimgallerten durch die in einem mit Eis gekühlten Apparate befindliche Lösung bestimmter Konzentration einen schwachen Luftstrom hindurch perlen und messen die Temperatur bei der das Hindurchperlen versagt, und ferner die Temperatur bei der solches wieder beginnt, wenn die Leimgallerte erwärmt wird. Natürlich müssen auch hier, wenn einwandfreie Ergebnisse erzielt werden sollen, die Versuchsbedingungen sehr genau festgelegt und innegehalten werden, doch erweckt dessen ungeachtet die schwierig zu beherrschende Technik des ganzen Verfahrens Bedenken.

C. R. Smith (Chem. Zentralblatt 1921, II, 267) will das Gelatinierungsvermögen von Leimlösungen auf polarimetrischem Wege bestimmen, indessen scheint die Methode wegen allzugrosser Empfindlichkeit unzuverlässig zu sein.

4. Die Bestimmung der Viskosität der Leimlösungen.

Dass die Viskosität einer Leimlösung sich ihrem Gelatinierungsvermögen angenähert proportional verhält, ist a priori anzunehmen, indessen treten, wie schon oben bemerkt wurde, die Beziehungen zwischen Viskosität der Lösung und Schmelzpunkt der Gallerte nicht klar hervor und das Gleiche gilt von den Beziehungen der Viskositätszahlen zu den unmittelbar ermittelten Zahlenwerten der Gallertfestigkeit. Augenscheinlich lassen sich manche, die Zuverlässigkeit der Viskositätsbestimmungen an Leimlösungen bedrohende Fehlerquellen nicht immer ausmerzen. Auch ist es aus physikalischen Gründen gar nicht einmal wahrscheinlich, dass die Viskosität ein genaues Mass für das Gelatinierungsvermögen bildet.

Nach dem Vorschlage von J. Fels stellt man eine 15%ige Leim enthaltende Lösung her, setzt sie in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 30 Minuten der Temperatur des siedenden Wassers aus, kühlt sie dann auf 35 Grad ab und bestimmt bei dieser Temperatur ihre Viskosität unter Benützung des Engler'schen Viskosimeters. Setzt man die Viskositätszahl des Wassers bei 20 Grad gleich 1, so bewegen sich die Viskositätszahlen der Leimlösungen vorwiegend innerhalb der Grenzen 1,5 und 4,0.

Rideal bestimmt die Viskosität 1%iger Leimlösungen bei 18 Grad. In Amerika nimmt man 10%ige Lösungen in Arbeit unter Benützung anderer Viskosimeter und einer anderen Versuchstemperatur. J. Alexander (Chem. Zeitung 1905, 1282) löst 25 gr Leim in 100 gr Wasser bei 80 Grad und ermittelt die Viskosität der Lösung bei 80 Grad unter Benutzung einer 45 ccm fassenden Pipette. Die Ablaufzeit schwankt je nach der Güte des Leimes innerhalb 15 und 40 Minuten.

Alle diese Verfahren zur Bestimmung des Quellungs- und Gelatinierungsvermögens können natürlich über den Gebrauchswert einer Leimsorte, die als Klebemittel Verwendung finden soll, keine Auskunft geben. Ihre Ergebnisse können nur in den Fällen verwertet werden, in denen von dem Gelatinierungsvermögen des Leimes Gebrauch gemacht werden soll. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass zwar Gelatinierungs- und Klebekraft gemeinsam ansteigen können, dass es aber einen Punkt gibt, bei dem das weitere Wachsen des Gelatinierungsvermögens eine Abnahme der Klebkraft bedingt.

5. Bestimmung des Wassergehalts.

Nach Woy's Vorschlag (Zeitschr. für öff. Chemie IV) soll man sich aus 50 gr Leim eine auf ein Liter zu verdünnende

Lösung herstellen. 25 ccm dieser Leimlösung in eine gewogene flache Porzellanschale geben und auf dem Wasserbade eindampfen, zuletzt, wenn sich eine Haut bildete, unter gelegentlichem Umschwenken der Schale. Ist der Leimrückstand nahezu fest geworden, so stellt man die Schale in einen Trockenschrank, setzt ihren Inhalt einer 3stündigen Trocknung bei 110 Grad aus, bringt sie in den Exsickator und wägt. Man erhält auf diese Weise zuverlässige Zahlen, da man einerseits eine grössere Durchschnittsprobe des Leimes in Arbeit nimmt, andererseits nur eine relativ kleine, die Schale in dünner Schicht überziehende Leimmenge für die Wasserbestimmung verwendet.

J. Fels schlägt eine stufenweise Trocknung der Leimprobe vor. Man zerschlägt die Leimtafel, nimmt einige dem Mittel- und dem Randteile angehörige Stücke in Arbeit, trocknet sie bei 110 bis 115 Grad eine Stunde, bestimmt den Gewichtsverlust, pulvert die völlig kross gewordene Substanz, trocknet einen kleinen aliquoten Anteil abermals und wägt.

6. Die Bestimmung des Aschengehaltes.

Das bei der Wasserbestimmung erhaltene trockene Leimpulver verkohlt man im Platin- oder Porzellantiegel, befeuchtet die Kohle mit Alkohol, zerdrückt sie, brennt den Alkohol bei halb aufgelegtem Tiegeldeckel ab, verascht die Kohle unter mäßiger Erhitzung und wägt die weißgebrannte Asche. Die Ermittlung der Zusammensetzung und die Beschaffenheit der Asche gibt darüber Auskunft, ob Haut oder Knochenleim vorliegt. Leichte Schmelzbarkeit der Asche, erheblicher Gehalt an Chloriden und Phosphaten, die man durch Zusatz von Silbernitrat bezw. Ammoniummolybdat zur salpetersauren Lösung der Asche nachweist, läßt auf Knochenleim, pulvrige Beschaffenheit, also schwer schmelzbare Asche, hohen Gehalt an Kalk und alkalische Reaktion auf Hautleim schließen.

7. Die Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes an freien und gebundenen flüchtigen Säuren, insbesondere an Schwefligsäure.

Ein einfaches, wohl nicht einwandfreies, aber in den meisten Fällen genügendes Verfahren sei zunächst kurz ge-

schildert. Aus der 30 gr des zu prüfenden Leimes und 70 gr Wasser enthaltenden Lösung, die sich in einem geräumigen, 1/2 bis 3/4 Liter fassenden, in siedendem Wasser erhitzten Destillationskolben befindet, treibt man die freien flüchtigen Säuren mittels eines kräftigen Wasserstromes aus und fängt das Destillat in titrierter Alkalilösung auf. Sobald das Überdestillierende nicht mehr sauer reagiert, unterbricht man die Destillation, wechselt die Vorlage, säuert den Kolbeninhalt mit Phosphorsäure an und treibt die gebundenen flüchtigen Säuren in gleicher Weise ab. Nach Ermittlung des Säuregehaltes der beiden Destillate durch Titrierung führt man die in ihnen etwa vorhandene Schwefligsäure durch Zusatz von Jodlösung in Schwefelsäure über und bestimmt deren Menge gewichtsanalytisch durch Ueberführung in Baryumsulfat.

A. Gutbier, E. Sauer und H. Brintzinger benutzen bei der titriemetrischen Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes einer Leimlösung Phenolphtalein oder Rosolsäure als Indikator; bei einem Leimgehalte der Lösung von 1 bis 6% sind die Ergebnisse zuverlässig. Die Schwefligsäure titrieren sie mit 1/10 Jodlösung und Natriumthiosulfatlösung, indessen bevorzugt man bei der Prüfung von Lederleim besser die gewichtsanalytische Methode (vergl. oben) unter Abtreibung der Schwefligsäure im Kohlensäurestrom. (Kolloid-Zeitschrift 29, 130, Chem. Zentralblatt 1922, II, 38.)

8. Die Bestimmung des Fettgehaltes.

Am geeignetsten hat sich die von W. Fahrion ausgearbeitete Methode erwiesen. 10 gr des zerkleinerten Leimes erwärmt man mit 40 ccm einer 8%igen alkoholischen Natronlösung in einer Porzellanschale auf schwach siedendem Wasserbade unter andauerndem Umrühren, bis der Alkohol verjagt ist. Wenn noch ungelöster Leim vorhanden ist, so nimmt man den Rest mit Alkohol auf und bringt ihn mehrmals zur Trockene. Dann löst man das Umwandlungsprodukt des Glutins, sowie die Natronsalze der Fett- und Oxysäuren in wenig heissem Wasser, säuert mit Salzsäure an, erhitzt die angesäuerte Lösung bis nahezu zum Sieden eine halbe Stunde lang und führt hierauf den Schaleninhalt nach dessen Erkaltung unter Nachspülung von Aether in einen Scheidetrichter über. Nach hinreichendem Ausschütteln mit Aether zur Ueberführung der Fettsäuren in diesen und Trennen der aetherischen Lösung von der wässrigen durch längeres Stehenlassen, zieht man die letztere ab, schüttelt diese mit Aether, jene mit Wasser nochmals aus, giesst die ätherische Lösung in einen Destillationskolben, löst die im Scheidetrichter verbliebenen festen Oxysäuren in wenig warmem

Alkohol, vereinigt beide Lösungen und destilliert die Fettlösungsmittel ab. Nach der Wägung des im Trockenschrank getrockneten Rückstandes ermittelt man dessen Aschengehalt und stellt die Differenz zwischen Gesamt- und Aschengewicht als Fettgehalt in Rechnung unter Hinzuzählung der 9% für den Glyzeringehalt.

Woy hat folgendes Verfahren in Vorschlag gebracht: 10 bis 20 gr einer unter Beobachtung der üblichen Vorschrift gewonnenen Durchschnittsprobe des zu prüfenden Leimes übergiesst man in einer Porzellanschale von zirka 12 cm Durchmesser mit 40 bis 50 ccm heissen Wassers, gibt 5 bis 10 ccm Salzsäure hinzu und löst den Leim unter häufigem Umrühren auf. Bequemer ist es, den Leim erst quellen zu lassen. Dann setzt man allmählich so viel Gips hinzu, etwa 5 bis 6 Teelöffel voll, daß man eine kleinkrümelige, leicht zerdrückbare Masse erhält, stößt sie von der Schalenwand los und trocknet sie im Trockenschranke zwei bis drei Stunden bei 105 bis 110 Grad. Das Gemisch wird dann in der Reibschale zu einem feinen Pulver zerrieben, in eine Papierhülse geschüttet und in einem geeigneten Exaktionsapparate mittels Aether entfettet. Die ätherische Fettlösung bringt man in ein Destillationskölbchen, destilliert den Aether ab und wägt den im Wassertrockenschrank getrockneten Rückstand. (Zeitschrift f. öff. Chemie IV, Heft 21.)

Das Fahrion'sche Verfahren verdient schon deshalb den Vorzug vor dem Woy'schen, weil bei diesem auf die Oxysäuren keine Rücksicht genommen wird.

Ueber den durchschnittlichen Gehalt des Leimes an Wasser, Asche, flüchtigen Säuren, Fettstoffen, sowie seiner Gallertfestigkeit gibt folgende Tabelle Auskunft.

		Hautleimsorten			Knochenleimsorten		
		niedrigster Gehalt %	höchster Gehalt %	Durchschnitts Gehalt %	niedrigster Gehalt %	höchster Gehalt %	Durchschnitts Gehalt %
Wassergehalt		13.4	18.1	15.7	11.0	17.7	13.4
Aschengehalt		1.00	4.13	2.15	1.16	5.07	2.46
Gehalt an flüchtigen Säuren	frei	0.09	0.24	0.18	0.09	1.45	0.66
	gebunden	0.09	0.33	0.19	0.10	0.72	0.46
Gehalt an Fettstoffen		0.006	0.500	0.200	0.250	1.010	0.600
Gallertfestigkeit		gering. 1	höchste 20	mittlere 14	gering. 0	höchste 5	mittlere 2

Soweit die immerhin nicht unbeträchtliche Zahl der dieser Berechnung zu Grunde liegenden Leimproben einen allgemein gültigen Schluss zulässt, würde man also zu dem Werturteil kommen, dass die beiden Leimproben sich in

Wasser- und Aschegehalt nicht wesentlich unterscheiden, dass dagegen der Knochenleim erheblich reicher an freien und gebundenen Säuren, sowie an Fettstoffen ist, als der Hautleim, und dass besonders die Festigkeit seiner Gallerte viel geringer, als die der Hautleimgallerte ist. Berücksichtigt man ferner noch die Ergebnisse der im Materialprüfungsamte ausgeführten Klebkraftsbestimmungen, so darf man behaupten, dass die Beschaffenheit, der Gebrauchswert, des Knochenleimes im allgemeinen erheblich geringer ist, als die des Hautleimes.

9. Die Prüfung des Schaumbildungsvermögens (Schaumprobe).

5 gr. des zerkleinerten Leimes lässt man mit 40 ccm Wasser in einem bedeckten Becherglase quellen, erwärmt dann im Wasserbade auf 60 Grad, giesst die Leimlösung in einem graduierten, mit Glasstöpsel verschliessbaren Zylinder von 2,5 cm Durchmesser im Lichten, verdünnt mit Wasser auf 50 ccm, setzt den Zylinder in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 50 Grad gehalten wird, und schüttelt die Leimlösung, wenn sie diese Temperatur angenommen hat, solange die Schaumschicht noch wächst. Dann lässt man Schaum und Lösung sich durch Absitzen trennen und liest die Höhe der Schaumschicht ab, sobald die Oberfläche der Lösung den Teilstrich von 45 ccm erreicht hat. Die Schaumhöhe, welche die verschiedenen Leimsorten bei dieser Prüfung lieferten, schwankte innerhalb der Grenzen 20 und 55 ccm. Leim, der weniger als 25 ccm Schaum liefert, ist als sehr gut zu bezeichnen. Uebrigens stehen die sonstigen Eigenschaften und der Ursprung des Leimes zum Schaumbildungsvermögen anscheinend nicht in deutlicher Beziehung. Leim, der reich an Eiweiss und Chondrin ist, besitzt ein starkes Schaumbildungsvermögen (vergl. Seite 18).

10. Die Bestimmung des Gehaltes an stinkenden Anteilen (Geruchsprüfung).

Man stellt sich zu diesem Zwecke 5 bis 6 Typenmuster her, indem man von passend ausgewählten Leimarten (bestem Haut- oder Gelatineleim bis minderwertigem Knochenleim) mittels einer groben Raspelfeile eine gewisse Menge abraspelt und in gut verschliessbaren Gläschen aufbewahrt. Wenn die Gläschen mit dem geraspelten Leime vollständig gefüllt sind, behält dieser seine Wirkung auf die

Geruchsnerven beliebig lange bei, sodass man, ohne die Typenmuster erneuern zu brauchen, jederzeit in der Lage ist, für den Gehalt des zu prüfenden Leimes an solchen Anteilen, die eine mehr oder weniger unerfreuliche Wirkung auf die Geruchsnerven äussern, einen ziffermässigen Ausdruck anzugeben. Wenn man unter Benutzung von 6 Typenmustern die Leimsorte, bei der jene Wirkung im geringsten und wenigst erfreulichen Masse vorhanden ist, mit 1, die am widerlichsten stinkende Leimsorte mit 6 bezeichnet und sie das Anfangs- und Endglied einer solchen Geruchsskala bilden lässt, so hat sich bei der Prüfung einer grösseren Anzahl von Haut- und Knochenleimsorten folgendes Zahlenverhältnis ergeben: Die Wirkung auf die Geruchsnerven war beim besten Hautleim = 1, beim schlechtesten = 3, im Durchschnitt = 2 bis 3, beim besten Knochenleim = 3 bis 4, beim schlechtesten = 6, im Durchschnitt = 5. Also auch hier ist der Hautleim dem Knochenleime wesentlich überlegen.

11. Die Bestimmung besonderer Eigenschaften oder Bestandteile des Leimes.

a) Die Bestimmung der Trockenfähigkeit. Die 25% des zu prüfenden Leimes enthaltende Lösung erhitzt man in einem Kölbchen bei aufgesetztem Steigrohr im siedenden Wasserbade auf 100 Grad, pipetiert 50 ccm heraus und bringt diese derart auf die Mitte eines zirka 7 cm im Durchmesser haltenden Uhrglases, dass sich ausserhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit dem des Uhrglases zusammenfallen soll, kein Leim am Glase befindet. Man bringt das Uhrglas an einen staub- und zugfreien Ort, dessen Temperatur möglichst gleichmässig ist, und gibt ihm eine wagrechte Lage. Da das Eintrocknen der Leimschicht am Rande der Gallertscheibe stattfindet, so lässt sich aus deren Umfang nach einer bestimmten Trockendauer ein ziemlich zuverlässiger Schluss auf die Trockenfähigkeit der betreffenden Leimsorte ziehen, denn die noch weiche Gallertscheibe hebt sich von dem bereits eingetrockneten ringförmigen Teile scharf ab. Es empfiehlt sich, zwei Leimsorten von bekannter Trockenfähigkeit in gleicher Weise, wie die zu prüfende Sorte zu behandeln und das Verhalten dieser drei Proben in Bezug auf ihre Trockenfähigkeit zu vergleichen. Der Trocknungsvorgang wird nämlich durch den Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der Luft stark beeinflusst und eine Regelung dieser beiden Faktoren würde sehr umständlich und schwierig sein, deshalb ist es wünschenswert, sich von ihrem Einflusse zu emanzipieren.

b) Die Bestimmung der Farbenbindungsfähigkeit. Nach H. Hilligs Versuchen eignet sich zur Prüfung dieser Eigenschaft am besten der Ocker, da er feinpulvrig bleibt, sich nicht zusammenballt, nicht bröckelig wird, das Bindemittel nicht abstösst und sich hinsichtlich seines Bedarfs an Bindemittel normal verhält. Schmierig werdender und sauer reagierender Leim ist für diesen Zweck nicht geeignet (vergl. Farben-Ztg. 26, 723, 779).

c) Die Bestimmung der Reaktion der Leimlösung. Da für manche Gebrauchszwecke ein völlig säurefreier Leim verlangt wird, so ist in solchem Falle die Bestimmung der Reaktion der Leimlösung erforderlich. Es wurde bereits oben (S.192) bemerkt, dass man bei der Titrierung von Leimlösungen zweckmässiger Weise Phenolphtalein oder Rosolsäure als Indikator benutzt. und dass die Ergebnisse bei einem Leimgehalte der Lösung von 1 bis 6% zuverlässig sind.

d) Die Bestimmung der wasserunlöslichen Fremdstoffe. Einen gewissen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Reinheit einer Leimprobe gewährt die Schätzung ihres Gehaltes an wasserunlöslichen Fremdstoffen. Hierzu dient das durch Figur 24 veranschaulichte zylindrische Gefäss, das bis zur Marke m 200 ccm fasst, der enge graduierte Teil o bis n fasst 5 ccm. Die Teilstriche der Graduierung geben $^1/_{10}$ tel ccm an. Man beschickt das Gefäss mit 200 ccm einer



Fig. 24

auf zirka 60 Grad erwärmten 10%igen Lösung des zu prüfenden Leimes, setzt ein enges Steigrohr auf, bringt es in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 50 Grad gehalten wird und liest nach 10 Stunden die Höhe der Schicht unlöslicher Anteile ab, die sich in dem graduierten Teile des Gefässes abgesetzt haben. Genauere Ergebnisse liefert natürlich die gewichtsanalytische Bestimmung des Bodensatzes, den man

mittels Filtration durch ein gewogenes Filter und ausgiebiges Nachwaschen mit heissem Wasser von der Leimlösung trennt, trocknet und wägt.

e) Die Bestimmung des Gehalts an Chondrin. Man erhitzt 10 gr Leim mit 200 ccm einer 5%igen Salpetersäurelösung auf 60 Grad, bis die opaleszente oder trübe Lösung unter Abscheidung eines Niederschlages völlig klar geworden ist. Der Niederschlag wird mittels Filtration durch ein gewogenes Filter von der Leimlösung getrennt, getrocknet und gewogen.

f) Der Nachweis von Formaldehyd. Nach den Angaben von A. Gutbier, E. Sauer und H. Brintzinger weist man Formaldehyd am einfachsten mittels Destillation der Leimlösung im Kohlensäurestrome unter Beschickung der Vorlage mit fuchsinschwefliger Säure nach (Kolloid-Zeitschr. 29, 139; Chem. Zentralblatt 1922 II, 38).

12. Die Schätzung des Gebrauchswertes einer Leimsorte nach äusseren Merkmalen.

Wenn Dawidowsky in seinem Buche über Leim- und Gelatinefabrikation sagt, dem erfahrenen Leimhändler genüge ein Blick, ein Griff, um ihm zu sagen, von welcher Qualität eine Leimsorte sei, so ist dem entgegenzuhalten, daß man sich nicht so rührig um die Schaffung zuverlässiger Verfahren der Leimprüfung bemüht haben würde, wenn die Ermittelung des Gebrauchswertes dieses Industrieerzeugnisses so einfach wäre. Immerhin seien hier einige jener Merkmale, auf deren Zuverlässigkeit der Leimhändler eingeschworen ist, kurz angegeben.

Grosse Härte — so heißt es — verhältnismässig beträchtliche Dicke, ein heller, klappernder Ton beim Aufschlagen der Tafel sind Anzeichen eines guten Leimes. Wird eine Leimsorte in sehr dünnen Tafeln geliefert, so liegt die Vermutung nahe, daß die Leimgallerte, der sie entstammt, zur Zersetzung neigte und daher eine schnelle Trocknung verlangte. Aus solch kranker Brühe kann man keine Blöcke, sondern nur dünne Tafeln giessen. Hat der Leim an den Rändern grosse Zacken mit erhabener Begrenzung, so war die Brühe nicht sehr konzentriert; wurde die Gallerte trotzdem so fest, daß man Blöcke aus ihr giessen konnte, so mußte sie sehr gesund sein, d. h. nur einen sehr geringen Gehalt an Abbau- und Zerzetzungsprodukten besitzen. Dick geschnittene Leimsorten, bei denen weder Zacken, noch erhabene Ränder vorhanden sind, entstammen einer hochkonzentrierten Brühe, deren Gehalt an Glutin vermutlich geringer

ist, als der einer weniger weit eingeengten Brühe. Ueber die Bedeutung des Durchsichtigkeitsgrades für die Beurteilung der Güte des Leimes scheint man geteilter Meinung zu sein. Sogenannter „glasheller" Leim wird einerseits als sehr rein angesehen, andererseits hat man aber mit den glashellen Sorten hinsichtlich ihrer „Ergiebigkeit" schlechte Erfahrungen gemacht, sehr verständlicher Weise, denn zwischen dem Durchsichtigkeitsgrade und dem Glutingehalte bestehen nur insofern Beziehungen, als weitgehend und nicht vorsichtig gebleichter Leim häufig reich an wertvermindernden Abbauprodukten des Glutins (also an Glutose) sein wird. Andererseits kann die Farbe des Leimes insofern über seine Güte Auskunft geben, als Leim, den man mittels Schwefligsäure gebleicht hat, ärmer an fäulniserregenden Stoffen ist, als ungebleichter.

Wie man sieht, handelt es sich hier um recht unsichere Merkmale, die günstigsten Falles über den Glutingehalt des Leimes eine beschränkte und wenig zuverlässige Auskunft zu geben vermögen. Will man sich über den Gebrauchswert einer Leimsorte einwandfrei unterrichten, so muß man sich der oben angegebenen Kriterien bedienen und zwar kommt vor allem der Schmelzpunkt der Gallerte in Frage. Die Bestimmung des Gehaltes an Gesamt- und flüchtigen Säuren, an Fettstoffen, stinkenden Zersetzungsprodukten, die Schaumprobe usw. kommen erst in zweiter Linie und für besondere Verwendungszwecke in Betracht.

Wenn man nur die beiden Hauptverwendungsarten des Leimes, die als Klebemittel und die als Gallertbildner, in Betracht zieht, so kommt man zu dem Schlusse, daß der Gebrauchswert einer Leimsorte umso höher zu schätzen ist, je höheren Glutingehalt sie besitzt, denn für beide Verwendungsarten spielt der Glutingehalt die ausschlaggebende Rolle, für die erste allerdings nur mittelbar. Hier ist der Sachverhalt nämlich der, daß der Verbraucher den Leim erst mittels des Kochvorganges in ein hochwertiges Klebmittel umwandeln muß, daß sich ein solches aber aus relativ glutinreichen Leimen mit grösserer Zuverlässigkeit erzeugen läßt, als aus einer relativ glutinarmen, an Abbauprodukten relativ reichen Leimsorte.

B. Die Wertbestimmung der Gelatine.

Hier sind nur wenige Bemerkungen zu machen, denn hinsichtlich der Beurteilung des Gebrauchswertes der Gelatine durch die Bestimmung der Gelatinierfähigkeit des Gehaltes an Wasser, Asche, Säure, Fettstoffen, Eiweiss usw. kann auf das unter A gesagte verwiesen werden.

Da die Trockenplattengelatine weitgehend entmineralisiert sein muß, so hat man für diesen Zweck eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet, deren Schilderung — es handelt sich zum Teil um die Dialysierung unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes — zu weit führen würde. Eine Trockenplattengelatine, deren Gehalt an Mineralstoffen 1,4% betrug, wurde nach den von 1) Sadikoff, 2) Dhéré und Gorgolewski, 3) Faust angegebenen Verfahren entmineralisiert, sie lieferte dann 1) 0,25, 2) 0,62, 3) 0,063% Asche. Ein viertes von Mörner vorgeschlagenes Verfahren hat völlig versagt. Vier Proben technischer Gelatine enthielten 1,55, 2,03, 2,25 und 2,40% Asche, die vorwiegend aus Kalkphosphat bestand, ferner wurden Eisen, Magnesia, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure und Alkalien nachgewiesen.

Zur Prüfung photographischer Gelatine, die für das Ammoniakverfahren bestimmt ist, empfiehlt Vogel folgendes Verfahren: Eine Lösung von 1 Teil Gelatine in 10 Teil Wasser wird mit der gleichen Menge einer 5 bis 10%-igen ammoniakalischen Silbernitratlösung zersetzt. Bleibt das Gemisch auch nach minutenlangem Eintauchen des Reaktionsgefässes in Wasser von 40 Grad klar, so kann die Gelatine für den genannten Zweck verwendet werden.

Bei der Herstellung photographischer Papiere und Films sind die auf dieser nicht selten sich zeigenden, als Kometen bezeichneten hellen Punkte mit verschwommenen Konturen sehr gefürchtet. Meistens verdanken sie einem Fettgehalt der Gelatine ihre Erscheinung. Ein einfaches Verfahren zum Nachweise dieser unerwünschten Eigenschaften der Gelatine, giebt L. Thiele an. Man streicht eine mit einem fettfreien dunkeln Farbstoff gemischte 10%ige Gelatinelösung auf Papier aus, beim Trocknen des Aufstriches treten, sofern nur die geringste Spur Fett vorhanden ist, die weißen Punkte scharf hervor.

Den Gehalt zahlreicher Gelatinesorten an Schwefligsäure hat P. Pötschke (Chem. Ztg. 1914, 429) geprüft, er ist grossen Schwankungen unterworfen und wechselt auch in verschiedenen Jahren erheblich. So betrug er im Jahre 1907 bei 19,5% der untersuchten Sorten weniger als 0,01%, bei 35,4% über 0,95%. Im Jahre 1908 waren dagegen die entsprechenden Zahlen 60,6% unter 0,01%, 20,7% über 0,05%, im Jahre 1911 88% unter 0,01%, 2,8% über 0,05%, also ein ausserordentlich günstiges Ergebnis, während im Jahre 1912 der Prozentsatz von relativ schwefligsäurereichen Proben wieder höher war. Uebrigens kann auch eine schwefligsäurefreie Brühe durch Aufnahme von Schwefligsäure aus der Luft eine schwefligsäurehaltige Gelatine liefern. G. Frerichs (Ztschr. f. angew. Chemie 1916 II, 375) empfiehlt zum Nachweise der Schwefligsäure in Gelatine das vorrätig

zu haltende Reagenzpapier nur mit Stärkelösung (1:100) zu tränken und erst bei der Benutzung mit frisch bereiteter Kaliumjodatlösung (0,01 gr in 10 Tropfen Wasser) anzufeuchten. W. Lange (Chem. Ztg. Rep. 1919, 525) fand bei der Prüfung von 32 Gelatinekapselproben auf Schwefligsäure in 22 Proben (gleich 69%) bis 0,0125%, in 10 Proben (= 31%) über 0,125%), im Durchschnitt sämtlicher Proben 0,105. Die Schwefligsäure war in freiem Zustande vorhanden. Das Verfahren zur Bestimmung eines bei den Verwendungszwecken der Gelatine besonders ungünstig wirkenden Gehaltes an Chondrin ist bereits oben unter A. 11 e (Seite 197) angegeben. Das Gewicht des durch Erwärmen mit Salpetersäure hervorgerufenen Niederschlages beträgt bei handelsüblicher Gelatine 0,09 bis 0,54% (Chem. Zentralbl. 1914 II, 824).

Eine bedeutsame Rolle spielt bei der Speisegelatine ein etwaiger Gehalt an giftig wirkenden Metallen besonders an Kupfer. Nach dem von Ph. Plöcker (Chem. Ztg. 1917, 800) vorgeschlagenen Verfahren zur Ermittelung des Kupfergehaltes verascht man 10 gr Gelatine im Quarztiegel, behandelt die Asche mit Salpetersäure, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene, erwärmt den Rückstand mit etwa 3 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), macht mit Ammoniak alkalisch, filtriert in ein 10 ccm fassendes Messgläschen unter Nachspülen des Tiegels und Filters mit ammoniakhaltigem Wasser und füllt bis zur 10 ccm Marke auf. Ferner stellt man Vergleichslösungen her, indem man 3,93 kristallisiertes Kupfersulfat in einem Liter Wasser löst, von dieser Lösung je 1, 2, 3 usw. ccm nach Zusatz von 1, 2, 3 usw. ccm Ammoniak auf 100 ccm verdünnt und mit dieser in 100000 Teilen 1, 2, 3 usw. Teile Kupfer enthaltenden Lösung 10 ccm fassende Messgläschen von genau gleicher Weite, wie das die zu prüfende Lösung enthaltende beschickt. Man vergleicht nun die letztere hinsichtlich der Intensität der blauen Färbung mit den bekannte Kupfermengen enthaltenden Lösungen, indem man durch die 10 ccm dicke Schicht auf eine Unterlage weissen Papieres blickt. Uebersteigt der Kupfergehalt der Gelatine 0,005% (5 : 100000), so verdünnt man die Lösung im Verhältnis 1 : 1. Die Prüfung zahlreicher Handelssorten ergab, daß der Kupfergehalt der Gelatine mit wenigen Ausnahmen innerhalb der Grenzen 0,0005 und 0,003% liegt. G. S. Jamieson (Chem. Zentralblatt 1919 IV, 151) hydrolysiert zur Ermittlung des Kupfer- und Zinkgehaltes die Speisegelatine, ev. unter Zusatz von Ferrosulfat, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, neutralisiert mit Ammoniak und fällt die Metalle als Sulfide, deren Trennung und Gewichtsbestimmung in bekannter Weise erfolgt. Von H. Serger wird auch eine Bestimmung des Arsengehaltes gefordert (Chem. Ztg. 1917, 740).

Um aromatisierte Gelatine auf ihre Reinheit, d. h. ihren Gehalt an Abbauprodukten zu prüfen, erhitzt J. K ü h l (Chem. Ztg. 1917, 481) die Gelatine zur Beseitigung der Aromastoffe zwei Stunden lang im Dampftrockenschrank und verührt sie dann mit heissem Wasser; bei guter Gelatine darf sich kein Leimgeruch bemerkbar machen.

Nach Berar werden durch alkoholische Pikrinsäurelösung nur die Eiweisskörper ausgefällt und im Filtrate kann das Glutin noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 durch die auf Zusatz gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung entstehende weissgelbe Trübung, besonders bei Anstellung der Reaktion als Ringprobe gut erkannt werden. Der so entstandene Niederschlag ist dadurch charakterisiert, daß er sich beim Erwärmen auf 40 Grad, sowie auf Zusatz von Alkohol wieder auflöst. Bei einer Temperatur von 8 Grad wird die Gelatine schon durch das gleiche Volumen gesättigter Pikrinsäurelösung quantitativ gefällt.

C. Die Wertbestimmung der Nebenprodukte.

1. Die Wertbestimmung des Putzmehles, sowie des gedämpften und des entleimten Knochenmehles.

Da diese Nebenprodukte der Leimfabrikation als Düngemittel Verwendung finden, so genügt es, ihren Gehalt an Phosphorsäure und Stickstoff zu bestimmen. Die Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes erfolgt nach der Aufschliessung mit Königswasser gemäß der Zitratmethode (Fällung der Phosphorsäure mittels zitrathaltiger Magnesialösung und Berechnung aus dem zur Wägung gebrachten Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$). Die Ermittlung des Gesamt-Stickstoffgehaltes erfolgt nach der Kjeldahl'schen Methode: 1 gr. Knochenmehl wird in Kjeldahlkolben mit einem Tropfen Quecksilber und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zunächst bei kleiner, später bei grösserer Flamme so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit zirka 100 ccm Wasser in einen hinreichend grossen Kolben aus Jenenser Glas übergeführt und nach Hinzufügung einiger Zinkspäne und von 80 ccm Natronlauge von 1,3 spez. Gewicht das Ammoniak in die vorgelegte titrierte Säure überdestilliert. Die Destillation nimmt etwa 30 Minuten in Anspruch.

Nicht selten setzt man den Knochenmehlen zur Erhöhung ihres Stickstoffgehaltes schwer zersetzliches Hornmehl oder andere horn- und hautartige Stoffe zu. Zum Nachweis einer solchen Verfälschung bestimmt man den Gehalt an mittels Chloroform abschlämmbaren Anteilen, der 9% nicht übersteigen soll. Zu diesem Zwecke bringt man 10 gr. des gut gemischten und durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite geschlagenen Knochenmehles in einen zur Hälfte mit Chloroform beschickten Scheidetrichter, der nach Zugabe des Knochenmehls mit Chloroform nahezu gefüllt wird. Nach kräftigem Durchschütteln werden, sobald die Chloroformschicht genügend geklärt ist, die den Bodensatz bildenden Anteile mit dem im Scheidetrichter verbleibenden Chloroformrest durch rasches Ausgiessen auf ein gewogenes Filter gebracht, das man nach dem Abtropfen des Chloroforms samt Inhalt bei 100° C trocknet und dann wägt.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes des unentfetteten Knochenmehles extrahiert man dieses, nachdem es durch Trocknung bei 90 bis 95 Grad vom Wasser befreit ist, mittels wasserfreien Aethers 3 bis 4 Stunden im Soxhletapparat, destilliert den Aether ab, trocknet das Fett etwa eine Stunde lang bei 95 bis 100 Grad und wägt es.

Das Putzmehl enthält durchschnittlich 5% Stickstoff und 13 bis 14% Phosphorsäure, das gedämpfte Knochenmehl 4% Stickstoff und 20% Phosphorsäure, das entleimte Knochenmehl 0,5 bis 1,0% Stickstoff und 30 bis 32% Phosphorsäure.

2. Die Wertbestimmung des Dikalziumphosphates (Präzipitates).

Man bestimmt zunächst den Gesamtgehalt an Phosphorsäure nach der internationalen Einheitsmethode und der Fällung der Phosphorsäure mittels zitrathaltiger Magnesialösung. Ferner bestimmt man die zitratlösliche Phosphorsäuren, d. h. den in schwach ammoniakalischer Ammoniumzitratlösung löslichen Anteil nach der von A. Petermann angegebenen Methode, indem man 1 gr des Präzipitates mit der Petermann'schen Lösung zu einem Brei verreibt und diesen unter Verwendung von höchstens 100 ccm der Lösung in einem 250 ccm Kolben spült. Man lässt die Lösung unter häufigem Umschütteln 15 Stunden auf das Präzipitat einwirken, setzt es dann während einer Stunde im Wasserbade einer Temperatur von 40 Grad aus, füllt nach dem Erkalten des Kolbeninhalts bis zur Marke

auf und filtriert. 50 ccm des Filtrats versetzt man zwecks Zersetzung der Zitronensäure mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure, lässt sie 10 Minuten bei Siedehitze einwirken und fällt schliesslich die Phosphorsäure nach der Zitratmethode aus. Das Präzipitat enthält durchschnittlich 30 bis 40% zitratlösliche Phosphorsäure.

3. Die Wertbestimmung des Fettes.

Das bei der Haut- und Knochenleimfabrikation gewonnene Fett ist meistens äusserlich sehr unansehnlich, missfarbig und reich an stinkenden Anteilen, sodass es nur für die Seifen- und Kerzenherstellung und andere untergeordnete Zwecke, z. B. in der Schmiermittelfabrikation Verwendung findet. Daher wird es zur Beurteilung seines Gebrauchswertes weniger eingehend untersucht, als z. B. die Speisefette. Man begnügt sich meistens damit, seinen Wassergehalt und seine Verseifungszahl bezw. seinen Gehalt an Fettsäuren zu ermitteln. Betreffs der Ausführung dieser und anderer bei der Wertbestimmung der Fettstoffe in Betracht kommender Verfahren muss auf die dieses Gebiet behandelnden Spezialwerke verwiesen werden. Für Knochenfett gibt man hinsichtlich der in Betracht zu ziehenden Kriterien folgende Durchschnittszahlen an:
Schmelzpunkt 20 bis 30 Grad, Jodzahl: 45 bis 55, Verseifungszahl: 190 bis 195, Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 39 bis 42,5 °C, Gehalt an freien Fettsäuren: 10 bis 30%.

4. Die Wertbestimmung des bei der Hautleimfabrikation erhaltenen Kesselrückstandes.

Dieser Kesselrückstand findet als geringwertiges Düngemittel Verwendung; man wird sich bei seiner Wertbestimmung auf die Ermittlung des Stickstoffgehaltes beschränken können.

D. Die Wertbestimmung der Rohstoffe.

1. Die Wertbestimmung der Hautabfälle.

Die Wertbestimmung dieses Rohstoffes der Leimfabrikation hat schon hinsichtlich der Probenahme mit eigenartigen Schwierigkeiten zu kämpfen, weshalb man sich wohl meistens auf eine Besichtigung und Sichtung der Abfälle beschränkt, zumal von dem Lieferanten keine Gewähr für die Beschaffenheit der Ware geleistet wird. Immerhin empfiehlt es sich, mittels sogenannter stufenweiser Probenahme ein einigermassen dem Durchschnitte entsprechendes Muster zu ziehen und dieses im Laboratorium dem Entleimungsvorgange zu unterwerfen, um sich über den Ausgiebigkeitsgrad des Rohstoffes einigermassen zu unterrichten.

2. Die Wertbestimmung der Knochen.

Auch sie bereitet der einwandfreien Entnahme einer Durchschnittsprobe einige Schwierigkeit. F. Cambon empfiehlt zur Ermittlung des Gebrauchswertes der Knochen zu bestimmen: a) den Wassergehalt, b) den Gehalt an verunreinigenden Fremdstoffen, c) den Fettgehalt und d) den Ergiebigkeitsgrad, d. h. die durch den Entleimungsvorgang erhaltbare, in Prozenten des Rohstoffes ausgedrückte Leimmenge.

a) Die Bestimmung des Wassergehaltes des Knochengutes. Um eine einigermassen zuverlässige Durchschnittsprobe zu erhalten, muss man der zu prüfenden Knochensendung schon ein Quantum von 25 bis 30 kg entnehmen. Man setzt dieses in einen geeigneten Behälter einer Temperatur von cirka 100 Grad aus, am zweckmässigsten wohl in dem zum Trocknen der entleimten Knochen dienenden Raume und bestimmt nach einer Trockendauer von einigen Stunden den Gewichtsverlust. Dieser wird übrigens nicht nur durch das Entweichen des Wassers, sondern auch durch die Verflüchtigung von Ammonverbindungen und organischen Anteilen hervorgerufen. Ueber das prozentische Verhältnis, in dem Wasser und andere bei 100 Grad flüchtige Bestandteile des Knochengutes zu einander stehen, scheint nichts bekannt zu sein, es würde daher zweckmässig sein, bei Lieferungsverträgen nicht von einem maximalen Wassergehalte, sondern von einem maximalen Gewichtsverlust unter bestimmten Versuchsbedingungen zu sprechen.

b) Die Bestimmung des Gehaltes an verunreinigenden Fremdstoffen. Um diesen Gehalt zu ermitteln, lässt man ein gewogenes Quantum Knochengut das zur Sichtungsarbeit dienende Transportband passieren und bestimmt das Gewicht der ausgelesenen Fremdstoffe.

c) Die Bestimmung des Gehaltes an Fettstoffen. Da die Schwierigkeit der Entnahme einer massgebenden Durchschnittsprobe die Vornahme der Bestimmung des Fettgehaltes im kleinen (Laboratoriums-) Massstabe verbietet, so benutzt man auch hier zweckmässiger Weise die Betriebsapparatur, indem man im oberen Teil des Entfettungszylinders, also in dem über den zu entfettenden Knochen befindlichen Raume eine Porzellanschale aufhängt, die in einem zwei bis drei Zentimeter betragenden Abstande von ihrem Boden mit einer kreisförmigen Siebfläche versehen ist. Auf diese Siebfläche legt man die in Fliesspapier gehüllte, zu entfettende Probe des zerkleinerten Knochengutes und unterwirft sie gemeinsam mit dem im Zylinder befindlichen Knochengute dem Entfettungsvorgange. Das auf dem Boden der Porzellanschale sich ansammelnde Fett wird zunächst durch schwaches Erhitzen von den in ihm enthaltenen geringen Wasser- und Benzinanteilen befreit, dann löst man zur Gewichtsermittlung der in ihm enthaltenen organischen und anorganischen Fremdstoffe nach genügender Durchmischung einen aliquoten Teil (zirka 20 gr) in Benzin, lässt absetzen, trennt den ungelöst gebliebenen Anteil durch Filtrieren und Nachwaschen von Fett, trocknet die auf dem Filter gesammelten Fremdstoffe und bestimmt ihr Gewicht. Die entfettete und getrocknete Probe des Knochengutes kann man dann noch einer Siebung und Waschung unterziehen, um durch Bestimmung des Gesamtverlustes den Prozentsatz von solchen Fremdstoffen zu ermitteln, die bei der unter b angeführten Sichtungsarbeit der Bestimmung entgangen sind.

d) Die Bestimmung des Leimgehaltes der Knochen. Man lässt in einem Autoklaven von etwa 30 Liter Fassungsvermögen auf eine grössere Durchschnittsprobe zerkleinerten Knochengutes unter einem Druck von einer Atm. überhitztes Wasser einwirken und nimmt nacheinander 4 bis 5 Abzüge. Diese vereinigt man, ermittelt ihr Gewicht und bestimmt in einem aliquoten, durch Filtration von Fett und anderen ungelösten Fremdstoffen befreiten Teile dessen Gehalt an Leim. Für diese Bestimmung ist folgendes Verfahren zu empfehlen: In einem sogenannten Probierzylinder von 15 bis 20 cm Länge und 12 bis 15 cm Durchmesser, dessen Mündung durch eine in ihrer Mitte durchbohrte Kautschukkappe oder einen Kautschukpfropfen bedeckt wird, giesst man so viel von der zu prüfenden

Leimlösung, dass sie den Zylinder etwa zur Hälfte anfüllt. Durch das kleine Loch der Kautschukkappe ist ein Draht geführt, dessen unterer Teil eine Spirale von etwa 8 cm Länge bildet. Die Spirale trägt ein zuvor bei 40 bis 50 Grad getrocknetes, vielfach gefaltetes Röllchen Fliesspapier. Man stellt nun zunächst das Gewicht des mit der Leimlösung beschickten und mit der Kautschukkappe bedeckten Probierzylinders möglichst genau (bis auf 1 mgr) fest; dieses Gewicht sei P. Dann führt man den mit dem Fliesspapier beschickten Draht ein, nachdem dessen Gewicht ebenfalls genau ermittelt ist. Dieses Gewicht sei p. Hierauf taucht man mittels Hinunterschieben des Drahtes durch das Loch der Kautschukkappe die Spirale in die warmgehaltene Leimlösung, schiebt sie nach kurzer Zeit wieder heraus, wobei sie aber die Kautschukkappe nicht benetzen darf, und lässt sie einige Minuten lang abtropfen. Dann zieht man den Draht aus der Kautschukkappe heraus, setzt diese wieder auf den Probierzylinder und bestimmt dann durch dessen abermaliges Wägen das Gewicht der vom Draht und Fliesspapier festgehaltenen Leimlösung; dieses Gewicht sei P^1. Hierauf setzt man Draht nebst Fliesspapier der Einwirkung eines anfänglich kalten, dann mässig warmen Luftstromes aus, bis die Gewichtskonstanz erzielt ist; dieses Gewicht sei p^1. Der prozentische Gehalt der Leimlösung an Leim ist dann $= \frac{(p^1 - p) \cdot 100}{P - P^1}$. Uebrigens hat man auch eine, als Gelatinometer bezeichnete Senkspindel konstruiert, mittels deren man, ohne die Temperatur der Leimlösung zu kennen, ihren Gehalt an Leim ziemlich genau ermitteln kann. Das Gelatinometer besteht, wie jede Senkspindel, aus einem oberen, graduierten und einem unteren, als Thermometer ausgebildeten Teile. Das Thermometer zeigt aber nicht die Temperatur der Leimlösung an, sondern man hat seine Skala derartig graduiert, dass man, um den prozentischen Gehalt der zu prüfenden Lösung an Leim zu erfahren, die vom Thermometer angezeigten, über der Nullpunktlinie liegenden Grade den am oberen Stengelteile des Gelatinometers abgelesenen Grade hinzuzählt, die unter dem Nullpunkt liegenden von ihnen abzieht. Innerhalb des Temperaturintervalles 50 bis 90 Grad und bei Leimlösungen, deren Leimgehalt nicht unter 8% und nicht über 40% beträgt, sollen die Angaben des Instrumentes bis auf 0,5% zuverlässig sein; indessen ist es zweckmässig, den Zuverlässigkeitsgrad mittels der oben angegebenen Methode bei verschiedenen, innerhalb des angegebenen Intervalles liegenden Temperaturen und bei Lösungen verschiedenen Leimgehaltes (innerhalb 8 und 48%) zu prüfen.

Auf die Wertbestimmung der in der Leimfabrikation

zur Verwendung kommenden Chemikalien und Gebrauchsgegenstände kann im Hinblick auf den diesem kurzgefassten Handbuche gesteckten Rahmen nicht eingegangen werden.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass den Leimfabrikanten nicht nachdrücklich genug ans Herz gelegt werden kann, unter Benutzung der oben geschilderten Prüfungsverfahren, die Betriebskontrolle so ausgiebig wie möglich zu gestalten. Die Anlage eines wohl ausgestatteten, gleichsam als kleine Versuchsfabrik eingerichteten Laboratoriums wird sich in nicht gar zu winzigen Betrieben bald bezahlt machen.



Namenverzeichnis.

Sachregister.

Die vielseitige Verwendung der Fette, Öle, Harze und Wachse in verschiedenartigen Teilen der Industrie hat das Gebiet der Fett-Chemie immer weiter ausgedehnt. Es wird deshalb für den Praktiker, sei er im Betriebe, sei er im Laboratorium tätig, immer schwieriger, sich mit allen Teilen des weitschichtigen Gebietes auf dem Laufenden zu halten. Die einzelnen Fachzeitschriften legen aus diesem Grund besonderen Wert darauf, ihren Lesern die Forschungsergebnisse in Form von Referaten zur Kenntnis zu bringen oder ihnen durch zusammenfassende Abhandlungen den Überblick zu erleichtern. Das ist aber in beiden Fällen nur in beschränktem Maße möglich. Hier sollen nun die

Monographien aus dem Gebiete der Fett-Chemie

eine fühlbare Lücke ausfüllen, indem sie in Form in sich geschlossener Abhandlungen die einzelnen Teile der Fett-Chemie und der ihr verwandten Gebiete behandeln.

Dadurch, daß es dem Herausgeber gelungen ist, namhafte Vertreter der betreffenden Gebiete als Mitarbeiter zu gewinnen, ist die Gewähr geschaffen, sowohl **dem Praktiker wie dem Wissenschaftler, sowohl dem Betriebschemiker wie dem Laboratoriumschemiker** wirklich brauchbare Werke zu schaffen.

Erschienen sind:

Band 1. Die Lösungsmittel der Fette, Öle, Wachse und Harze. Von Dr. Hans Wolff-Berlin.

Band 3. Öle und Fette in der Textilindustrie. Von Prof. Dr. Herbig-Chemnitz.

Demnächst erscheinen:

Band 4. Das Erdöl. Von Dr. Kißling-Bremen.

Band 5. Die Fabrikation der Speisefette. Von Direktor Dr. Pollatschek-Frankfurt a. M.

Band 6. Die Raffination der Öle. Von Direktor Dr. Pollatschek-Frankfurt a. M.

Band 7. Die Wachse. Von Dr. Karl Lüdecke-Perleberg.